PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08F 4/63, 210/16

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/14724

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. April 1997 (24.04.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04253

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. September 1996 (30.09.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 38 294.3 14. Oktober 1995 (14.10.95) DE

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

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MOLL, Ulrich [DE/DE]; Heinrich-Lorenz-Strasse 8, D-67487 St Martin (DE). SCHAUSS, Eckard [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, D-67259 Heuchelheim (DE). KLIMESCH, Roger [DE/DE]; Georg-Fröba-Strasse 43, D-64665 Alsbach-Hähnlein (DE).

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

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

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE COPOLYMERS UNDER HIGH PRESSURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEN-COPOLYMERISATEN UNTER HOCHDRUCK

(57) Abstract

A process is disclosed for producing copolymers of ethylene with C_3-C_{10}-alk-1-enes. Polymerisation is carried out at pressures in a range from 1000 to 3500 bars and at temperatures in a range from 200 to 280 °C, in the presence of a catalyst system which contains as active components a donor-substituted complex of monocyclopentadienylamido and a transition metal, a metallocene ion generating compound and optionally an aluminium trialkyl compound.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit C_3- bis C_{10}-Alk-1-enen, wobei man bei Drücken im Bereich von 1000 bis 3500 bar und Temperaturen im Bereich von 200 bis 280 °C in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das als aktive Bestandteile einen donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex, eine metalloceniumionenbildende Verbindung und gegebenenfalls eine Aluminiumtrialkylverbindung enthält, polymerisiert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Copolymerisaten unter Hochdruck

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit C_3- bis C_{10}-Alk-1-enen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der hierbei erhältlichen Copolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hieraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

Die WO 91/04257 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymerisaten mit Monocyclopentadienylübergangsmetallkomplexen als Katalysatoren, die mit Methylalumoxan aktiviert werden. Um eine ausreichend hohe Produktivität zu erhalten, ist ein sehr hoher Überschuß an Methylalumoxan notwendig, wodurch es zu unerwünscht hohen Aluminiumrückständen im Polymerisat und unrentablen Katalysatorkosten kommt. Um wirtschaftlich interessante Umsätze erzielen zu können, muß die Reaktortemperatur bei Hochdruckprozessen verfahrensbedingt auf größer als 200°C gehalten werden, da mit steigender Temperatur die Polymerisationsrate und somit auch die Produktionsrate zunimmt. Die in der WO 91/04257 genannten, mit Methylalumoxan aktivierten, Katalysatorsysteme zeigen schon bei Temperaturen größer als 180°C einen drastischen Produktivitätseinbruch und gleichzeitig einen Rückgang des Molekulargewichts der erhaltenen Polymere.

In der WO 93/25590 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen beschrieben, bei dem als Katalysatoren Monocyclopentadienylübergangsmetallkomplexe, die mit ionischen Verbindungen aktiviert werden, eingesetzt werden. Nachteilig hierbei ist, daß bei den für wirtschaftliche Umsätze notwendigen Polymerisationstemperaturen von oberhalb 200°C die Polyolefine höhere Dichten, niedrigere Molekulargewichte oder eine breite Molekullargewichtsverteilung aufweisen.

Die gleichen Nachteile zeigen die in der EP-A 612 768 und EP-A 612 769 hergestellten Ethylen-Copolymere, die mittels Biscyclopentadienylübergangsmetallkomplexen, ionischen Verbindungen und Organoaluminiumverbindungen als Katalysatorbestandteile im Hochdruckprozeß bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 200°C erhalten werden.

Die US-A 5,272,236 beschreibt Ethylen-Copolymere, die mit Monocyclopentadienylübergangsmetallkomplexen und ionischen Verbindungen als Katalysatorbestandteile im Lösungsverfahren hergestellt werden. Auch diese Polymerisate weisen bei Temperaturen oberhalb von 200°C eine höhere Dichte auf.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit C_3- bis C_{10}-Alk-1-enen zur Verfügung zu stellen, das hohe Umsätze bei geringem Katalysatorverbrauch ermöglicht, das verfahrenstechnisch einfach durchführbar ist und wobei die entstehenden Ethylen-Copolymerisate niedrige Dichten, hohe Molekulargewichte und eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Demgemäß wurden Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit C_3- bis C_{10}-Alk-1-enen gefunden, wobei man bei Drükken im Bereich von 1000 bis 3500 bar und Temperaturen im Bereich von 200 bis 280°C in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das als aktive Bestandteile einen donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex, eine metalloceniumionenbildende Verbindung und gegebenenfalls eine Aluminiumtrialkylverbindung enthält, polymerisiert.

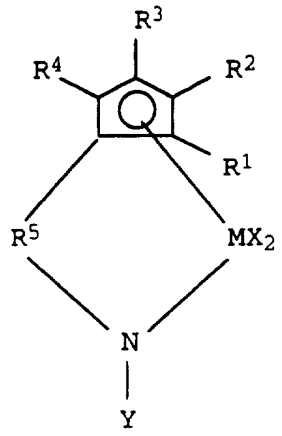
Weiterhin wurde die Verwendung der hierbei erhältlichen Copolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formköpern gefunden sowie die hieraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als Comonomere C_3- bis C_{10}-Alk-1-ene eingesetzt, vorzugsweise Propen, But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en, insbesondere But-1-en und Hex-1-en. Es können auch mehrere Comonomere eingesetzt werden, vorzugsweise werden jedoch nur Ethylen und ein Comonomer eingesetzt. Die Menge an eingesetzten Comonomeren kann im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% liegen, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Die Summe der Gewichtsprozente des Ethylens und der eingesetzten Comonomeren ergibt stets 100.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken im Bereich von 1000 bis 3500 bar, vorzugsweise 1200 bis 3000 bar ausgeführt und bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280°C, vorzugsweise 220 bis 260°C. Die Reaktionszeiten sind an sich unkritisch, 30 bis 300 Sekunden haben sich als besonders geeignet erwiesen, vorzugsweise 60 bis 180 Sekunden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als ein Katalysatorbestandteil ein donorsubstituierter Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex eingesetzt. Es können auch Mischungen mehrerer

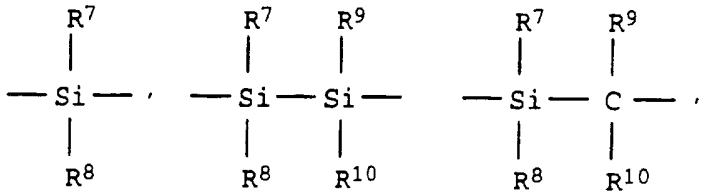
dieser Komplexe eingesetzt werden, vorzugsweise wird jedoch nur einer verwendet. Bevorzugte donorsubstituierte Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplexe sind solche, der allgemeinen Formel I:

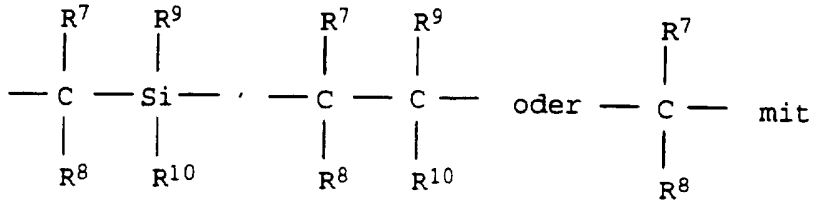


I

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

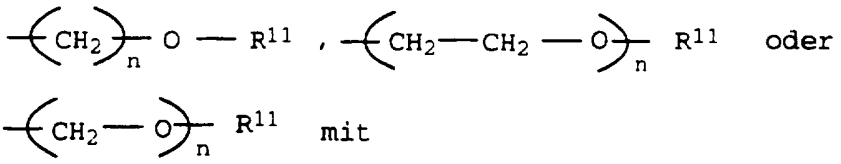
M	Titan, Zirkonium oder Hafnium,
X	Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl oder C_6 bis C_{15}-Aryl,
R^1 bis R^4	Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^6)_3$ mit
R^6	C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl,

R^5 



mit

R^7 bis R^{10} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl oder R^7 und R^9 oder R^8 und R^{10} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

Y 

mit

R^{11} Wasserstoff, C_1- bis C_6-Alkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl, das seinerseits mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen substituiert sein kann

und

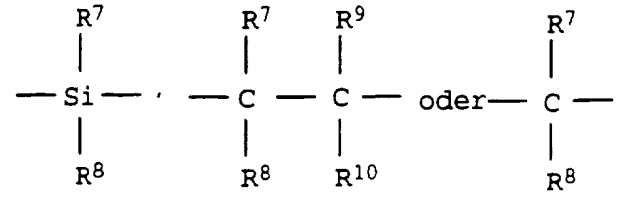
n für 1, 2 oder 3 steht.

Besonders bevorzugt sind Komplexe der allgemeinen Formel I, in der

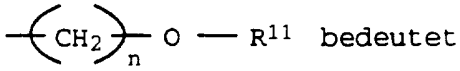
M für Titan steht,

X für Chlor oder C_1- bis C_4-Alkyl,

R^1 bis R^4 für Wasserstoff, C_1- bis C_6-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, Phenyl oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 10 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

R^5  bedeutet, mit

R^7 bis R^{10} Wasserstoff oder C_1- bis C_6-Alkyl,

Y  bedeutet, mit

R^{11} C_1- bis C_4-Alkyl, insbesondere Methyl

und

n für die Zahl 2 steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlorotitan,

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dimethyltitan,

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl)]dichlorotitan,

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl)]dimethyltitan,

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dichlorotitan,

[(Methosyethylamido)dimethylsilyl(cyclopentaidenyl)]dimethyltitan.

Die Komplexe der allgemeinen Formel I sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in Organometallics 1995, Vol. 14, No. 7, Seite 3129 bis 3131 beschrieben.

Bei der Herstellung der bevorzugten (Methoxyethylamido)dimethylsilyl-Verbindungen der Formel I kann man beispielsweise so vorgehen, daß man durch Umsetzung des entsprechend substituierten

(Chlordimethylsilyl)cyclopentadiens mit Lithium(methoxyethylamid) das entsprechend substituierte [(Methoxyethylamino)dimethylsilyl]cyclopentadien herstellt und dieses dann mit n-Butyllithium, $TiCl_3(THF)_3$ und $PbCl_2$ reagieren läßt. Zur Herstellung der entsprechenden Dimethyltitanverbindung gibt man vorzugsweise zu der entstandenen Dichlortitanverbindung Methylmangesiumchlorid.

Als metalloceniumionenbildende Verbindung wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eine Koordinationskomplexverbindung, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren, der ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen eingesetzt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

$$M^1X^1X^2X^3 \qquad II$$

bevorzugt, in der

M^1 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

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

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der X^1, X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran. Diese Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der WO 93/3067 beschrieben.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel III

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

geeignet, in denen

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

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

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht,

z für ganze Zahlen von 0 bis 5

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

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen.

Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 93/3067 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Als metalloceniumionenbildende Verbindung wird insbesondere N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat eingesetzt.

Gegebenenfalls kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren noch eine Aluminiumtrialkylverbindung eingesetzt werden. Bevorzugt wird eine Aluminiumtrialkylverbindung dann verwendet, wenn der donorsubstituierte Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex als Übergangsmetallhalogenkomplex vorliegt, d.h. wenn X in der allgemeinen Formel I für Halogen steht.

Als Aluminiumtrialkylverbindungen können solche der allgemeinen Formel VI

$$AlR^{12}R^{13}R^{14} \qquad IV$$

in der

R^{12} bis R^{14} C_1- bis C_{12}-Alkyl bedeuten,

eingesetzt werden.

Vorzugsweise sind die Reste R^{12} bis R^{14} gleich und stehen für C_1- bis C_6-Alkyl, insbesondere für Methyl, Ethyl, Isobutyl oder Hexyl.

Es hat sich als besonders geeignet erwiesen, wenn das molare Verhältnis von Bor aus der metalloceniumionenbildenden Verbindung zu Übergangsmetall aus dem donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex im Bereich von 0,1:1 bis 10:1 liegt, insbesondere im Bereich von 1:1 bis 5:1.

Wenn eine Aluminiumtrialkylverbindung eingesetzt wird, dann liegt das molare Verhältnis von Aluminium aus der Aluminiumtrialkylverbindung zu Übergangsmetall aus dem donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex bevorzugt im Bereich von 10000:1 bis 1:1, insbesondere im Bereich von 600:1 bis 200:1.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den üblichen für die Hochdruckpolymerisation verwendeten Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in Autoklaven oder insbesondere in Hochdruckrohrreaktoren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß die aktiven Bestandteile des Katalysatorsystems gemischt werden und das Katalysatorsystem dann, vorzugsweise kontinuierlich, in den Reaktor dosiert wird, wobei die Monomeren unter Druck, ebenfalls bevorzugt kontinuierlich, in den Reaktor geleitet wurden.

Das Mischen der Katalysatorbestandteile erfolgt vorzugsweise so, daß die metalloceniumionenbildende Verbindung zu einer Lösung des donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplexes gegeben wird. Als Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, geeignet.

Wird als Katalysatorbestandteil auch Aluminiumtrialkyl verwendet, so hat es sich als besonders geeignet erwiesen, wenn eine Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise werden als Lösungsmittel hier aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan, verwendet, zu einer toluolischen Lösung des donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplexes gegeben wird. Anschließend kann dann die metalloceniumionenbildende Verbindung dazugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch hohe Umsätze bei geringem Katalysatorverbrauch aus, es ist verfahrenstechnisch einfach durchführbar und die entstehenden Ethylen-Copolymerisate weisen niedrige Dichten, hohe Molekulargewichte und enge Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n (M_w = Gewichtsmittelwert, M_n = Zahlenmittelwert) auf. Weiterhin zeichnen sich die entstehenden Ethylen-Copolymerisate durch hohen Comonomergehalt im Polymeren und durch gute Fließfähigkeit aus.

Beispiele

Beispiele 1 bis 6: Herstellung der donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplexe

Beispiel 1: Herstellung von [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlortitan (I1)

Die Synthese erfolgte wie in Organometallics, Vol. 14, No. 7, 1995, Seite 3129 bis 3131 beschrieben.

Zu einer Lösung von 5,30 g (24,70 mmol) (Chlordimethylsilyl)tetramethylcyclopentadien in 40 ml trockenem Pentan wurden bei 0°C portionsweise 2,00 g (24,67 mmol) Lithium(methoxyethylamid) hinzugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde von dem ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und das Pentan unter Ölpumpenvakuum entfernt. Die anschließende Destillation des zurückbleibenden Öls lieferte [(Methoxyethylamino)dimethylsilyl]tetramethylcyclopentadien in Form eines hydrolyseempfindlichen, grünlich-gelben Öls. Ausbeute 5,26 g (76 %), Siedepunkt 70-77°C/10^{-2} Torr.

4 ml (10 mmol) 2,5 M Butyllithium in Hexan wurden bei 0°C zu 1,40 g (5 mmol) [(Methoxyethylamino)dimethylsilyl]tetramethylcyclopentadien in 30 ml Pentan gegeben. Nach 24 Stunden filtrierte man die überstehende Lösung von dem ausgefallenen Dilithiumsalz ab.

Nach Auflösen in 40 ml THF und Kühlen der Lösung auf -78°C gab man in einer Portion 1,85 g (5 mmol) $TiCl_3(THF)_3$ hinzu. Nach 2 h rühren bei -10°C und vollständigem Lösen des $TiCl_3(THF)_3$ hatte die Reaktionsmischung eine dunkelgrünblaue Farbe. Man gab 1,50 g (5,4 mmol) getrocknetes $PbCl_2$ dazu und ließ weitere 12 h bei Raumtemperatur rühren, wobei die Farbe nach orangebraun wechselte. Das THF wurde unter Vakuum eingedampft und der feste braune Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Nach Einengen und Filtrieren des Extrakts erhielt man 1,72 g (92 %) orangebraunes, pulvriges

Rohprodukt. Die Umkristallisation aus 30 ml Ether bei -30°C ergab 700 mg [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlorotitan in Form von honiggelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 98°C.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 25°C): δ 4.34 (t, 2H), 3.08 (t, 2H), 2.90 (s, 3H), 2.02 (s, 6H), 2.00 (s, 6H), 0.46 (s, 6H) ppm, ^{13}C-NMR (C_6D_6, 35°C): δ 140.95, 135.75, 104.62, 72.46, 57.85, 54.86, 16.16, 12.89, 2.94 ppm

$C_{14}H_{25}Cl_2NOSiTi$	ber.:	C 45,42	H 06,81	N 03,78
370,23	gef.:	C 45,10	H 06,71	N 03,77

Beispiel 2: Herstellung von [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tert.-butylcyclopentadienyl)]dichlortitan (I2)

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde statt (Chlordimethylsilyl)tetramethylcyclopentadien (Chlordimethylsilyl)tert.-butylcyclopentadien eingesetzt.

Beispiel 3: Herstellung von [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dichlortitan (I3)

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde statt (Chlordimethylsilyl)tetramethylcyclopentadien (Chlordimethylsilyl)cyclopentadien eingesetzt.

Beispiel 4: Herstellung von [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dimethyltitan (I4)

Bei -78°C wurden 0,67 ml (2 mmol) einer 3,0 M Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF zu 370 mg (1 mmol) [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlorotitan (I1) (hergestellt in Beispiel 1) gegeben. Man ließ den Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur auftauen und 3 h weiter rühren. Die ursprünglich orange Farbe wechselte dabei zu hellgelb. Das THF wurde unter Vakuum abgezogen und der zurückbleibende gelbe Feststoff mit 20 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt I4 quantitativ als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 25°C): δ 4.30 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 3.12 (s, 3H), 2.00 (s, 6H), 2.00 (s, 6H), 1.88 (s, 6H), 0.40 (s, 6H), 0.39 (s, 6H) ppm, ^{13}C-NMR (C_6D_6, 25°C): δ 134.11, 129.34, 97.38, 75.27, 58.17, 50.53, 49.68, 15.13, 11.34, 3.35 ppm

Beispiel 5: Herstellung von [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tert.-butylcyclopentadienyl)]dimethyltitan (I5)

Es wurde wie in Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurde statt (I1) (I2) eingesetzt.

Beispiel 6: Herstellung von [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dimethyltitan (I6)

Es wurde wie in Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurde statt (I1) (I3) eingesetzt.

Beispiele 7 bis 14: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisaten

Beispiele 7 bis 9: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisaten im Autoklaven unter Verwendung von (I1) bis (I3)

40 Gew.-% Ethylen und 60 Gew.-% But-1-en wurden unter Druck kontinuierlich in einen 1 l Hochdruckautoklaven mit Rührmotor geleitet, wobei der Druck im Innern des Autoklaven auf 1500 bar geregelt wurde.

In einem separaten Ansatzbehälter wurde jeweils eine Lösung von 200 mmol Triisobutylaluminium in Heptan (30 gew.-%ig) zu einer Lösung von 0,5 mmol (I1) (Beispiel 7), 0,5 mmol (I2) (Beispiel 8) oder 0,5 mmol (I3) (Beispiel 9) in 10 l Toluol im molaren Verhältnis Al:Ti = 400:1 gegeben. Anschließend wurden zur Aktivierung 480 mg festes N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (molares Verhältnis B:Ti = 1,2:1) gegeben. Die resultierende Katalysatorlösung wurde kontinuierlich in den Autoklaven dosiert (1500 ml/h) und die Reaktionstemperatur bei 230°C gehalten.

Beispiel 10: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisat im Rohrreaktor unter Verwendung von (I1)

40 Gew.-% Ethylen und 60 Gew.-% But-1-en wurden unter Druck kontinuierlich in einen Hochdruckrohrreaktor (Länge: 620 m, Durchmesser: 15 mm, Durchsatz: 700 kg/h) geleitet, wobei der Druck im Innern des Rohrreaktors auf 1700 bar geregelt wurde. In einem separaten Ansatzbehälter wurde, wie in den Beispielen 7 bis 9 beschrieben, eine Katalysatorlösung (0,3 mmol) mit (I1) hergestellt, kontinuierlich in den Rohrreaktor dosiert (1500 ml/h) und die Reaktionstemperatur bei 235°C gehalten.

Beispiele 11 bis 13: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisaten im Autoklaven unter Verwendung von (I4) bis (I6)

Es wurde wie in den Beispielen 7 bis 9 gearbeitet, jedoch wurden als Katalysatorlösungen jeweils 480 mg N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat zu einer Lösung von 0,5 mmol (I4) (Beispiel 11), 0,5 mmol (I5) (Beispiel 12) oder 0,5 mmol (I6) (Beispiel 13) in 10 l Toluol (molares Verhältnis B:Ti = 1,2:1) gegeben.

Beispiel 14: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisat im Rohrreaktor unter Verwendung von (I4)

Es wurde wie in Beispiel 10 gearbeitet, wobei eine Katalysatorlösung mit (I4), die wie in den Beispielen 11 bis 13 beschrieben hergestellt wurde, eingesetzt wurde.

Vergleichsbeispiele V1 bis V4: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisaten im Autoklaven

Es wurde wie in den Beispielen 7 bis 9 gearbeitet, jedoch wurden statt (I1), (I2) oder (I3) [(N,N-Dimethylethylendiamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlortitan (Vergleichsbeispiel V1), [(N,N-Dimethylethylendiamido)dimethylsilyl(tert.-butylcyclopentadienyl)]dichlortitan (Vergleichsbeispiel V2), [(N,N-Dimethylethylendiamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dichlortitan (Vergleichsbeispiel V3) und [(Tert.-butylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlortitan (Vergleichsbeispiel V4) eingesetzt.

Vergleichsbeispiele V5 bis V8: Herstellung von Ethylen/But-1-en Copolymerisaten im Autoklaven

Es wurde wie in den Beispielen 11 bis 13 gearbeitet, jedoch wurden statt (I4), (I5) oder (I6) [(N,N-Dimethylethylendiamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dimethyltitan (Vergleichsbeispiel V5), [(N,N-Dimethylethylendiamido)dimethylsilyl(tert.-butylcyclopentadienyl)]dimethyltitan (Vergleichsbeispiel V6), [(N,N-Dimethylethylendiamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dimethyltitan (Vergleichsbeispiel V7) und [(Tert.-butylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dimethyltitan (Vergleichsbeispiel V8) eingesetzt.

Über die Eigenschaften der Copolymerisate gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß.

Der Melt Flow Index MFI wurde nach DIN 53 735 (Auflagegewicht 2,16 kg) bestimmt, der HLMI ebenfalls nach DIN 53 735 (Auflagegewicht 21,6 kg), die Gewichtsmittelwerte M_w und Zahlenmittelwerte M_n durch GPC-Messungen (Gelpermeationschromatographie), die Dichte nach DIN 53 479.

Tabelle

Beispiel	But-1-en-Gehalt im Copolymerisat [Gew.-%]	Produktivität [kg/mmol Ti x h]	MFI [g/10 min]	M_w	M_w/M_n	Dichte [g/cm^3]
7	18,4	155	3,0*	204 871	2,0	0,888
8	18,2	119	3,1*	202 378	2,1	0,889
9	17,8	102	0,24	163 237	2,4	0,892
10	18,7	176	0,13	172 523	2,4	0,881
11	18,3	114	3,0*	204 371	2,1	0,887
12	18,1	109	3,1*	201 847	1,9	0,889
13	17,9	98	0,23	164 237	2,5	0,891
14	18,6	134	0,12	171 523	2,3	0,886
V1	1,9	110	0,15	168 474	1,8	0,932
V2	0,6	99	0,28	155 265	2,3	0,951
V3	0,8	91	0,32	133 349	1,9	0,942
V4	8,8	55	42	41 864	10,9	0,918
V5	1,7	103	0,14	169 474	1,7	0,937
V6	0,5	93	0,29	153 265	2,2	0,953
V7	0,7	89	0,34	131 349	1,8	0,946
V8	8,9	41	43	40 864	10,3	0,918

* HLMI

Patentansprüche

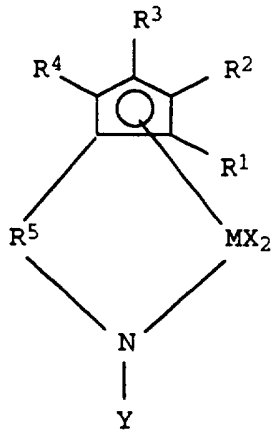
1. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit C_3- bis C_{10}-Alk-1-enen, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken im Bereich von 1000 bis 3500 bar und Temperaturen im Bereich von 200 bis 280°C in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das als aktive Bestandteile einen donorsubstituierten Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplex, eine metalloceniumionenbildende Verbindung und gegebenenfalls eine Aluminiumtrialkylverbindung enthält, polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken im Bereich von 1200 bis 3000 bar polymerisiert.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 260°C polymerisiert.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Hochdruckrohrreaktor polymerisiert.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als donorsubstituierte Monocyclopentadienylamidoübergangsmetallkomplexe Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

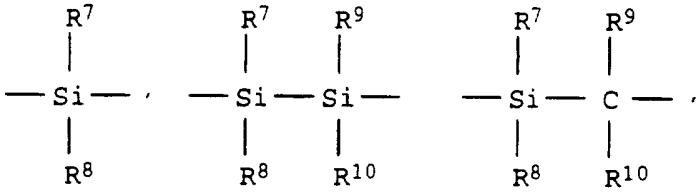
in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

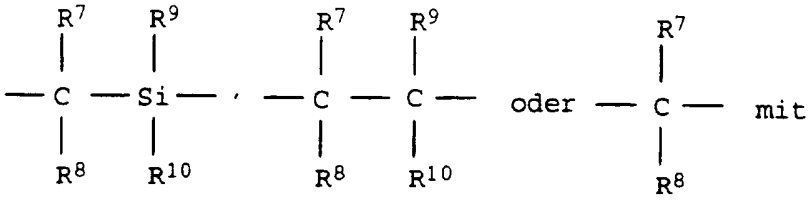
M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl oder C_6 bis C_{15}-Aryl,

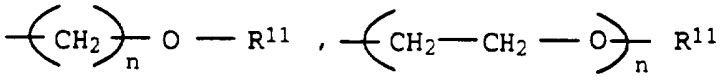
R^1 bis R^4 Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1- bis C_{10}-Alkyl als Substituent tragen kann, C_6- bis C_{15}-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^6)_3$ mit

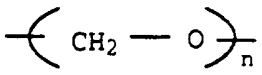
R^6 C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_3- bis C_{10}-Cycloalkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl,

R^5 



R^7 bis R^{10} Wasserstoff, C_1- bis C_{10}-Alkyl, C_6- bis C_{15}-Aryl oder R^7 und R^9 oder R^8 und R^{10} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

Y 

oder  mit

R^{11} Wasserstoff, C_1- bis C_6-Alkyl oder C_6- bis C_{15}-Aryl, das seinerseits mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen substituiert sein kann

und

n für 1, 2 oder 3 steht,

eingesetzt werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine Koordinationskomplexverbindung, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren, der ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen eingesetzt wird.

7. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Copolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

8. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Copolymerisaten als wesentliche Komponente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/04253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/63 C08F210/16

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93 11171 A (ZIPPRICH JOHN L II & EM ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); MITSUBIS) 10 June 1993 see claims; examples 2-30 ---	1-6
Y	WO 92 00333 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 9 January 1992 see page 23, line 4 - page 33, line 19; claims ---	1-6
X	EP 0 643 066 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 15 March 1995 cited in the application see claims; example 53 --- -/--	1,2,4-6

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 January 1997	27. 01. 97

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/04253

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 25590 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 23 December 1993 cited in the application see page 13, line 16 - page 30, line 7; claims	1-6
A	EP 0 260 999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 23 March 1988 see claims; examples	1-6

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/04253

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9311171	10-06-93	AU-A-	3084892	28-06-93
		CA-A-	2125157	10-06-93
		EP-A-	0615523	21-09-94
		JP-T-	7501567	16-02-95
WO-A-9200333	09-01-92	CA-A-	2085581	23-12-91
		DE-D-	69122275	24-10-96
		DE-T-	551277	10-10-96
		EP-A-	0551277	21-07-93
		EP-A-	0670334	06-09-95
		EP-A-	0672689	20-09-95
		EP-A-	0672688	20-09-95
		ES-T-	2079330	16-01-96
		ES-T-	2092913	01-12-96
		US-A-	5408017	18-04-95
EP-A-0643066	15-03-95	US-A-	5055438	08-10-91
		EP-A-	0671404	13-09-95
		AT-T-	141275	15-08-96
		AU-A-	6248390	21-03-91
		AU-B-	643237	11-11-93
		AU-A-	6443990	18-04-91
		CA-A-	2024899	14-03-91
		CA-A-	2065745	14-03-91
		DE-D-	69028057	19-09-96
		DE-T-	420436	15-02-96
		DE-T-	662484	27-06-96
		EP-A-	0420436	03-04-91
		EP-A-	0491842	01-07-92
		EP-A-	0662484	12-07-95
		ES-T-	2091801	16-11-96
		ES-T-	2079332	16-01-96
		JP-A-	3188092	16-08-91
		NO-B-	178891	18-03-96
		NO-B-	178895	18-03-96
		NO-A-	953466	14-03-91
		WO-A-	9104257	04-04-91
		US-A-	5420217	30-05-95
		US-A-	5547675	20-08-96
		US-A-	5504169	02-04-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 96/04253

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0643066		US-A-	5026798	25-06-91
		US-A-	5057475	15-10-91
		US-A-	5168111	01-12-92
		US-A-	5227440	13-07-93
		US-A-	5264405	23-11-93
		PL-B-	166685	30-06-95
		PL-B-	166690	30-06-95
		US-A-	5096867	17-03-92
WO-A-9325590	23-12-93	EP-A-	0646140	05-04-95
		JP-T-	7508545	21-09-95
		US-A-	5408017	18-04-95
EP-A-0260999	23-03-88	US-A-	5084534	28-01-92
		AU-B-	615629	10-10-91
		AU-A-	7549387	07-04-88
		DE-D-	3788652	10-02-94
		DE-T-	3788652	28-04-94
		EP-A-	0323454	12-07-89
		JP-T-	1503788	21-12-89
		KR-B-	9410335	22-10-94
		WO-A-	8802009	24-03-88
		ZA-A-	8704162	17-03-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04253

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F4/63 C08F210/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 93 11171 A (ZIPPRICH JOHN L II & EM ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); MITSUBIS) 10.Juni 1993 siehe Ansprüche; Beispiele 2-30 ---	1-6
Y	WO 92 00333 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 9.Januar 1992 siehe Seite 23, Zeile 4 - Seite 33, Zeile 19; Ansprüche ---	1-6
X	EP 0 643 066 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 15.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiel 53 ---	1,2,4-6

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14.Januar 1997	27. 01. 97

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04253

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 25590 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 23.Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 13, Zeile 16 - Seite 30, Zeile 7; Ansprüche	1-6
A	EP 0 260 999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 23.März 1988 siehe Ansprüche; Beispiele	1-6

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04253

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9311171	10-06-93	AU-A-	3084892	28-06-93
		CA-A-	2125157	10-06-93
		EP-A-	0615523	21-09-94
		JP-T-	7501567	16-02-95
WO-A-9200333	09-01-92	CA-A-	2085581	23-12-91
		DE-D-	69122275	24-10-96
		DE-T-	551277	10-10-96
		EP-A-	0551277	21-07-93
		EP-A-	0670334	06-09-95
		EP-A-	0672689	20-09-95
		EP-A-	0672688	20-09-95
		ES-T-	2079330	16-01-96
		ES-T-	2092913	01-12-96
		US-A-	5408017	18-04-95
EP-A-0643066	15-03-95	US-A-	5055438	08-10-91
		EP-A-	0671404	13-09-95
		AT-T-	141275	15-08-96
		AU-A-	6248390	21-03-91
		AU-B-	643237	11-11-93
		AU-A-	6443990	18-04-91
		CA-A-	2024899	14-03-91
		CA-A-	2065745	14-03-91
		DE-D-	69028057	19-09-96
		DE-T-	420436	15-02-96
		DE-T-	662484	27-06-96
		EP-A-	0420436	03-04-91
		EP-A-	0491842	01-07-92
		EP-A-	0662484	12-07-95
		ES-T-	2091801	16-11-96
		ES-T-	2079332	16-01-96
		JP-A-	3188092	16-08-91
		NO-B-	178891	18-03-96
		NO-B-	178895	18-03-96
		NO-A-	953466	14-03-91
		WO-A-	9104257	04-04-91
		US-A-	5420217	30-05-95
		US-A-	5547675	20-08-96
		US-A-	5504169	02-04-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04253

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0643066		US-A-	5026798	25-06-91
		US-A-	5057475	15-10-91
		US-A-	5168111	01-12-92
		US-A-	5227440	13-07-93
		US-A-	5264405	23-11-93
		PL-B-	166685	30-06-95
		PL-B-	166690	30-06-95
		US-A-	5096867	17-03-92
WO-A-9325590	23-12-93	EP-A-	0646140	05-04-95
		JP-T-	7508545	21-09-95
		US-A-	5408017	18-04-95
EP-A-0260999	23-03-88	US-A-	5084534	28-01-92
		AU-B-	615629	10-10-91
		AU-A-	7549387	07-04-88
		DE-D-	3788652	10-02-94
		DE-T-	3788652	28-04-94
		EP-A-	0323454	12-07-89
		JP-T-	1503788	21-12-89
		KR-B-	9410335	22-10-94
		WO-A-	8802009	24-03-88
		ZA-A-	8704162	17-03-88