

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 17/00, 11/00, C08F 4/69, 10/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/04570 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Februar 1998 (05.02.98)
 (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03868 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 1997 (18.07.97)		 (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
 (30) Prioritätsdaten: 196 30 580.2 30. Juli 1996 (30.07.96) DE 197 10 615.3 14. März 1997 (14.03.97) DE		 Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
 (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): STU-DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE).			
 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): JOLLY, Peter, Walter [DE/DE]; (DE). JONAS, Klaus [DE/DE]; (DE). VERHOVNIK, Glenn, Paul, Johannes [DE/DE]; (DE). DÖHRING, Arno [DE/DE]; (DE). GÖHRE, Jan [DE/DE]; (DE). WEBER, Jan, Christoph [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE).			
 (74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz, D-50667 Köln (DE).			
 (54) Title: CATALYSTS CONTAINING ORGANOCHROMIUM COMPOUNDS AND THEIR USE FOR POLYMERISING ALKENES (54) Bezeichnung: ORGANOCHROM-VERBINDUNGEN ENTHALTENDE KATALYSATOREN UND IHRE VERWENDUNG IN DER ALKENPOLYMERISATION			
 (57) Abstract When mixed with Lewis acids, new donor ligand-substituted η^5 -organyl-chromium complexes form highly active polymerisation catalysts for α -alkenes, their mixtures and mixtures of α -alkenes and unsaturated alkenes with a stretched double bond.			
 (57) Zusammenfassung Neue Donorligand-substituierte η^5 -Organyl-Chrom-Komplexe, die in Mischung mit Lewis-Säuren wie Methylaluminoxan hochaktive Polymerisationskatalysatoren für α -Alkene und deren Gemische sowie für Mischungen aus α -Alkenen und ungesättigten Alkenen mit gespannter Doppelbindung bilden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

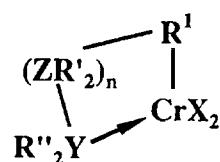
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik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

**Organochrom-Verbindungen enthaltende Katalysatoren und
ihre Verwendung in der Alkenpolymerisation**

Die Erfindung betrifft eine Klasse von Organochrom-Katalysatoren, die durch Reaktion von Donorligand-substituierten η^5 -Organyl-Chrom-Komplexen mit Lewis-Säuren gebildet werden, und die eine hohe katalytische Aktivität bei der Polymerisation und Copolymerisation von Alkenen aufweisen.

Es ist bekannt, daß Übergangsmetallverbindungen mit *Amido*-substituierten Cyclopentadienylliganden, vor allem mit Ti (z.B. X), in Anwesenheit von Methylaluminoxan (MAO) die Alkenpolymerisation katalysieren [K.B. Sinclair und R.B. Wilson, *Chem. Ind.* 857 (1994); Dow Chemicals, Eur. Pat. 416,815 (1991); Exxon Chemicals, Eur. Pat. 420,436 (1991)], jedoch wurde über entsprechende Systeme mit einem Donorligand der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) des Periodensystems als Substituent bisher noch nicht berichtet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Organochrom-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart von Lewis-Säuren wie Organylverbindungen des Bors oder Aluminiums, wie z. B. Methylaluminoxan, zur Polymerisation und Copolymerisation von Alkenen eingesetzt werden können,



I

wobei R^1 ein delokalisiertes η^5 -koordiniertes π -System wie Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl enthält,

wobei X ein elektronegatives Atom oder Gruppe, wie Halogenid oder Amid, oder eine Organylgruppe, wie Alkyl oder Aryl, oder CrX_2 ein metallacyclisches

Fragment, wie $\overline{\text{CrCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2}$, ist;

wobei Y ein Donoratom der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) des Periodensystems ist,

wobei Z ein Atom der 14. Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems ist;

wobei R' H, Alkyl- oder Organylgruppen ist,

wobei R'' H, Alkyl- oder Organylgruppen, ist,

und $n \geq 1$ ist.

Exemplarische Beispiele sind die Verbindungen (II) - (IX); in Tabelle 1 sind die Substituenten R^1 , R' , R'' sowie X, Y und Z definiert (Cy steht für cyclohexyl, Me für methyl und Et für ethyl). Die Molekülstruktur der neuen Verbindungen VI und IX wurde röntgenographisch bestimmt und in Abbildung 1 und 2 dargestellt.

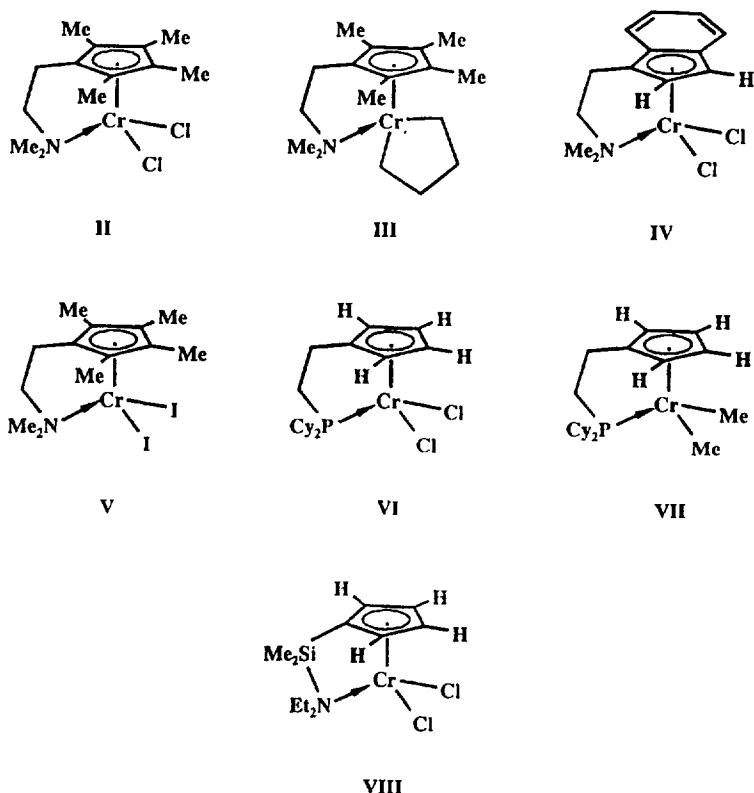


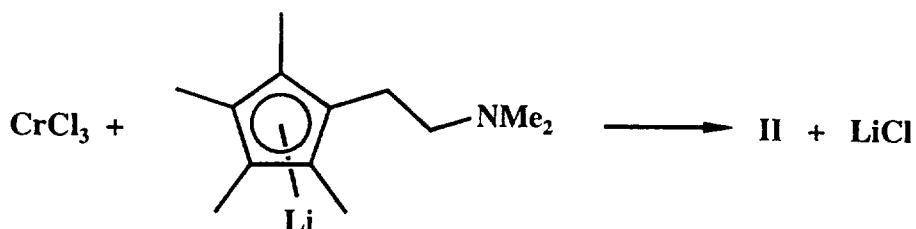
Tabelle 1. Typische Organochrom-Verbindungen

Verbindung Nr.	X	Y	Z	n	R ¹	R'	R''
II	Cl	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	Me
III	C ₂ H ₄ ^a	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	Me
IV	Cl	N	C	2	Indenyl	H	Me
V	I	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	Me
VI	Cl	P	C	2	C ₅ H ₄	H	Cyclohexyl
VII	Me	P	C	2	C ₅ H ₄	H	Cyclohexyl
VIII	Cl	N	Si	1	C ₅ H ₄	Me	Et
IX	Me	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	C ₂ H ₄ ^b

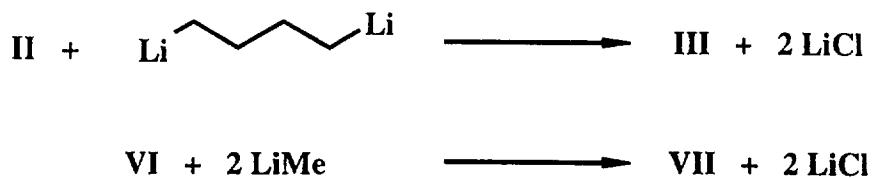
^aCrCH₂C₂H₄CH₂ = CrX₂

^bNCH₂C₂H₄CH₂ = YR₂''

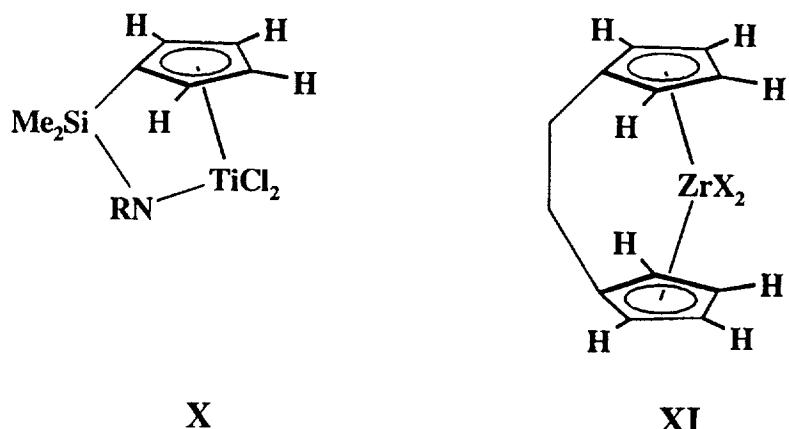
Die Organochrom-Verbindungen werden in hoher Ausbeute durch Reaktion eines Cr-Trihalogenids mit einem Metallsalz des entsprechenden Donorligand-substituierten η^5 -Organyl-Derivates erhalten, z. B.



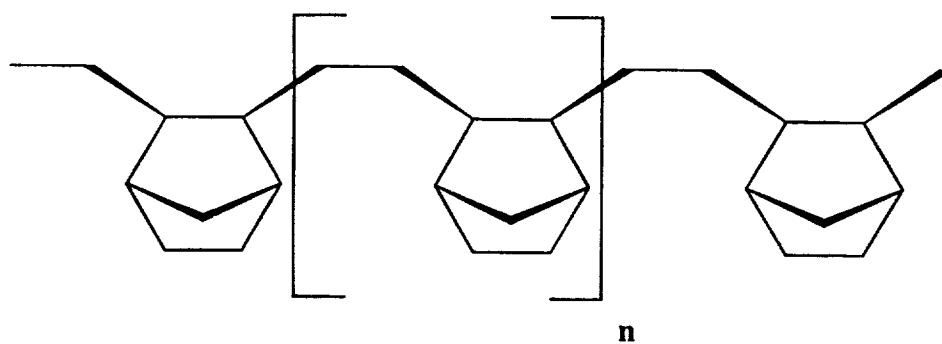
wobei die resultierenden Cr-Dihalogenid-Derivate als Ausgangsverbindungen für die Herstellung weiterer Beispiele eingesetzt werden können, z. B.



Aktivierung dieser Verbindungen mit Lewis-Säuren führt zu hochaktiven Katalysatoren für die Alkenpolymerisation und -copolymerisation. Als Alkene werden α -Alkene bevorzugt, während bei der Copolymerisation mit gespannten Alkenen Ethen bevorzugt wird. Beispiele 9 -15 befassen sich mit Ethen, Beispiele 16 und 17 mit Propen und Beispiel 18 mit der Copolymerisation. Die Reaktion kann in aromatischen Lösungsmitteln (Toluol) oder gesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Heptan), bei Raumtemperatur (20-30°C) und geringen Drücken (2 bar) durchgeführt werden. Die volle katalytische Aktivität wird überraschenderweise bereits bei einem molaren Verhältnis Al:Cr von 45-300:1 erreicht. Im Vergleich dazu benötigten das System auf Ti-Basis X und die Zr-haltigen *ansa*-Metallocene, z.B. XI [M. Aulbach und F. Küber, *Chem. unser. Zeit* 28, 197 (1994)], Al:Metall-Verhältnisse von ca. $10^4:1$.



Die neuen Cr-Verbindungen, besonders bevorzugt die Verbindungen VII und IX, katalysieren in Gegenwart von MAO die Polymerisation von Ethen zu hoch-linearem Polyethylen, das eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist (Tabelle 3). Des weiteren lassen sich auch homologe Alkene wie Propen polymerisieren (ataktisches Polypropylen) sowie beispielsweise Ethen mit Norbornen copolymerisieren. Im letztgenannten Fall entsteht ein nahezu rein alternierendes Copolymer (XII), das laut ^{13}C -NMR 43 % Norbornen und 57 % Ethen enthält und am bicyclischen Ring ausschließlich exo-konfiguriert ist.

**XII**

Beispiele

Beispiel 1

Darstellung von (Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrCl₂ (II)

Me₂NC₂H₄C₅Me₄Li (1.25 g, 6.3 mmol) in THF (20 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von Cr(THF)₃Cl₃ (2.36 g, 6.3 mmol) in THF (50 ml) getropft. Die entstandene blaue Lösung wurde weitere 15 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelblauer Nadeln aus. Ausbeute: 1.70 g (86 % der Theorie). Analytische Daten: ber. für C₁₃H₂₂Cl₂CrN: C 49.5, H 7.0, Cr 16.5, Cl 22.5, N 4.4 %; gef. C 49.5, H 6.9, Cr 16.5, Cl 22.6, N 4.4 %. MS (100°C): m/e 314 (6 %, M⁺), 278 (10 %).

Beispiel 2

Darstellung von (Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrCH₂C₂H₄CH₂ (III)

Zu einer Lösung von IV (1.43 g, 4.5 mmol) in THF (50 ml) wurde bei -20°C in Diethylether gelöstes 1,4-Dilithiumbutan (16.0 ml einer 0.32 molaren Lsg., 5.1 mmol), mit THF (20 ml) verdünnt, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei -10°C gerührt und die entstandene grüne Lösung im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde bei 0°C mit Pentan extrahiert. Aus dem auf 20 ml eingeengten Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 1.04 g (77 % der Theorie). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil. Analytische Daten.: ber. für C₁₇H₃₀CrN: C 68.0, H 10.1, Cr 17.3, N 4.7 %; gef.: C 67.9, H 10.0, Cr 17.4, N 4.6 %. MS (50°C): m/e 272 (21 %), M⁺-C₂H₄), 244 (100 %).

Beispiel 3*Darstellung von (1-Me₂NC₂H₄indenyl)CrCl₂ (IV)*

1-Me₂NC₂H₄indenylK (3.88 g, 17.2 mmol) in THF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von Cr(THF)₃Cl₃ (6.45 g, 17.1 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die entstandene grünblaue Lösung wurde weitere 17 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 3.86 g (73 % der Theorie). Analytische Daten: ber. für C₁₃H₁₆Cl₂CrN: C 50.5, H 5.3, Cr 16.8, Cl 22.9, N 4.5 %; gef. C 50.6, H 5.3, Cr 16.7, Cl 22.9, N 4.5 %. MS (100°C): m/e 308 (10 %, M⁺), 122 (9 %).

Beispiel 4*Darstellung von (Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrI₂ (V)*

(Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrCl₂ (II, 1.23 g, 3.9 mmol) in THF (100 ml) wurde bei 45 °C mit KI (3.1 g, 18.7 mmol) 72 h gerührt. Die Lösung wurde eingeengt und die Verbindung aus Heptan/Toluol (1:9) umkristallisiert.. Aus dem Extrakt fiel das Produkt in Form hellblauer Nadeln aus. Ausbeute: 1.52 g (83 % der Theorie). Analytische Daten: ber. für C₁₃H₂₂Cr I₂N: C 31.4, H 4.5, Cr 10.9, I 51.0, N 2.8 %; gef. C 30.9, H 4.8, Cr 11.6, I 49.1, N 3.2 %. MS (100°C): m/e 498 (M⁺), 371 (M⁺-I).

Beispiel 5*Darstellung von (Cy₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂ (VI)*

Zu einer Lösung von Cr(THF)₃ Cl₃ (2.6 g, 6.7 mmol) in THF (50 ml) wurden LiPCy₂C₂H₄C₅H₄ (2.8 g 6.7 mmol) in THF (20 ml) bei Raumtemperatur gegeben und 5 min gerührt. Die entstandene blaue Lösung wurde eingeengt und aus siedendem Aceton umkristallisiert. Ausbeute: Blaue Nadeln, 82 % der Theorie.

Analytische Daten: ber. C 55.4, H 7.3, Cl 17.2, Cr 12.6, P 7.5, gef. C 55.2, H 7.3, Cl 17.1, Cr 12.7, P 7.7, Kristallstruktur: Abb. 1

Beispiel 6

Darstellung von (Cy₂PC₂H₄C₅H₄)CrMe₂ (VII)

Zu einer Lösung von (Cy₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂ (VI, 1.1 g, 2.6 mmol) in THF (50 ml) wurden bei -20°C Methylolithium (5.2 mmol in Diethylether) in THF (20 ml) verdünnt innerhalb von 2 h zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 15 h bei -10 °C gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung von violett nach Dunkelgrün. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei -10 °C wurde der Rückstand bei -30 °C mit Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt fiel die Verbindung bei -30 °C in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 40 % der Theorie.

Analytische Daten: MS (EI, 70eV): 371 (M⁺), 338.

Beispiel 7

Darstellung von (Et₂NSiMe₂C₅H₄)CrCl₂ (VIII)

Eine Lösung von LiEt₂NSiMe₂C₅H₄ (3.5 g 17.2 mmol) in Toluol (50 ml) wurde bei 20 °C zu einer Suspension von Cr(THF)₃Cl₃ (6.6 g 17.5 mmol) in THF (100 ml) gegeben, wobei eine tiefblaue Lösung entstand. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand mit Pentan (200 ml) extrahiert. Die Verbindung fiel in Form schwarzer Kristalle aus. Ausbeute: 3.1 g (56 % der Theorie).

Analytische Daten: Kristallstruktur; die Verbindung ist dimer.

Beispiel 8

Darstellung von $(\overbrace{CH_2C_2H_4CH_2}NC_2H_4C_5Me_4)CrMe_2$ (IX)

Zu einer Suspension von $Cr(THF)_3Cl_3$ (4.61 g, 12.3 mmol) in THF (100 ml) wurde bei RT eine Lösung $\overbrace{CH_2C_2H_4CH_2}NC_2H_4C_5Me_4 Li$ (2.69 g, 12.0 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die tiefblaue Lösung wurde 2 h gerührt, auf -20 °C gekühlt und $MeMgCl$ (9.4 ml einer 2.815 molaren Lösung in THF; 26.3 mmol) in THF (10 ml) innerhalb von 10 min zugetropft. Die dunkelgrüne Lösung wurde 1 h bei RT gerührt, im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Pentan (200 ml) extrahiert. Durch Abkühlen auf -70 °C erhielt man die Verbindung in Form dunkelgrüner, kubischer Kristalle. Ausbeute 3.09 g (86 % Theorie).

Analytische Daten: Ber. für $C_{17}H_{30}CrN$: C 68.0, H 10.1, Cr 17.3, N 4.7 %

gef.: C 68.1, H 10.1, Cr 17.3, N 4.6 %. MS (100 °C): m/e 301 (4 %, $M^+ + H$), 285 (23 %), 199, 186. Kristallstruktur: Siehe Abbildung 2.

Katalytische Alkenpolymerisation

Im folgenden werden Beispiele für die Polymerisation von Ethen (9-15), von Propen (16, 17) und für die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen (18) aufgeführt. Für die Versuche 9-11,13-15 wurde ein Glasautoklav, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, bei einer Rührerdrehzahl von 1200 U/min verwendet. Der Versuch 12 wurde bei ca. 50 bar in einem Stahlautoklaven durchgeführt, der ebenfalls einen Flügelrührer besaß. Für die Versuche 16-18 wurde ein einfacher Stahlautoklav mit Magnetrührkern eingesetzt.

Die Ethenpolymerisation

Beispiele 9-15. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, und die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polyethylen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bemerkenswert ist die hohe Aktivität der Cr-Katalysatoren, das geringe MAO:Cr-Verhältnis und die hohe Linearität des Polyethylen.

Die Propenpolymerisation

Beispiel 16

Katalysator, $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (II), 0.0033 mmol; Cokatalysator, MAO; Al:Cr, 100:1; Lösungsmittel, Toluol; Temp., 23/33°C; t, 60 min; p, 9 bar; Polymer, 2.91 g; TON/h, 20.996; katalytische Aktivität [kg PP / mol Cr • h], 882.

Beispiel 17

Katalysator, $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (II), 0.0031 mmol; Cokatalysator, MAO; Al:Cr, 100:1; Lösungsmittel, n-Heptan; Temp., 23/35°C; t, 60 min; p, 9 bar; Polymer, 4.53 g; TON/h 34.793; katalytische Aktivität [kg PP / mol Cr • h], 1.461.

In beiden Fällen entsteht ein viskoses Polymer, das in Diethylether und Chloroform vollständig löslich ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die ataktische Konformation des Polypropylens.

Beispiel 18

Die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen

Katalysator, $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\overline{\text{CrCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2}$ (III)

0.0017 mmol); Cokatalysator MAO; Al:Cr = 2000:1; Temp., 40-80°C; t, 12 min, p, 21 bar (C_2H_4); Polymer: 44.6 g; katalytische Aktivität [kg Polymer / mol Cr · h], 131.177. Anhand der Signalintensitäten im ^{13}C -NMR- Spektrum (1,2,4-Trichlorbenzol/ CHD_2CHD_2 , 395 K) zeigt sich, daß ein alternierendes Polymer gebildet wurde, das 43 % Norbornen und 57 % Ethen enthält. Glastemperatur: 131°C.

Tabelle 2

Die Cr-katalysierte Ethenpolymerisation

Beispiele	9	10	11	12	13	14	15
Cr-Verbindung	II	III	IV	V	VII	VIII	IX
Temp. (°C)	25-33	25-41	28-42	19-67	27-69	26-29	26.4-57.3
p (bar)	2	2	2	50-44	2	2	2
t (min)	18	7	13	60	7	47	5.5
Polyethylen (g)	5.2	5.8	18.8	4.4	25.6	12.2	13.8
TON/h	206.349	538.033	416.552	43.221	700.037	11.678	1.536.419
Aktivität (kg PE/mol [Cr]·h)	5.778	15.065	11.718	1.212	19.763	328	44.118

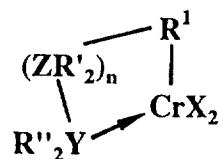
Cokatalysator MAO, Lösungsmittel Toluol, Al : Cr = 100 : 1

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften des Polyethylens

Beispiel	Krist. (%)	T _m (°C)	Struktur	M _w	M _w / M _n
9	71	127	linear	2.9 x 10 ⁵	5.0
10	66	126	linear	2.2 x 10 ⁵	3.9
11	74	-	linear	-	-

Patentansprüche

1. Polymerisationskatalysator, enthaltend mindestens eine Organochrom-Verbindung der allgemeinen Formel I.



I

wobei

R^1 ein delokalisiertes η^5 -koordiniertes π -System enthält,

X ein elektronegatives Atom, Halogen, Amid, Organylgruppen oder CrX_2 ein metallacyclisches Fragment,

Y ein Donoratom der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) des Periodensystems,

Z ein Atom der 14. Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems;

R' H, Alkyl- oder Organylgruppen,

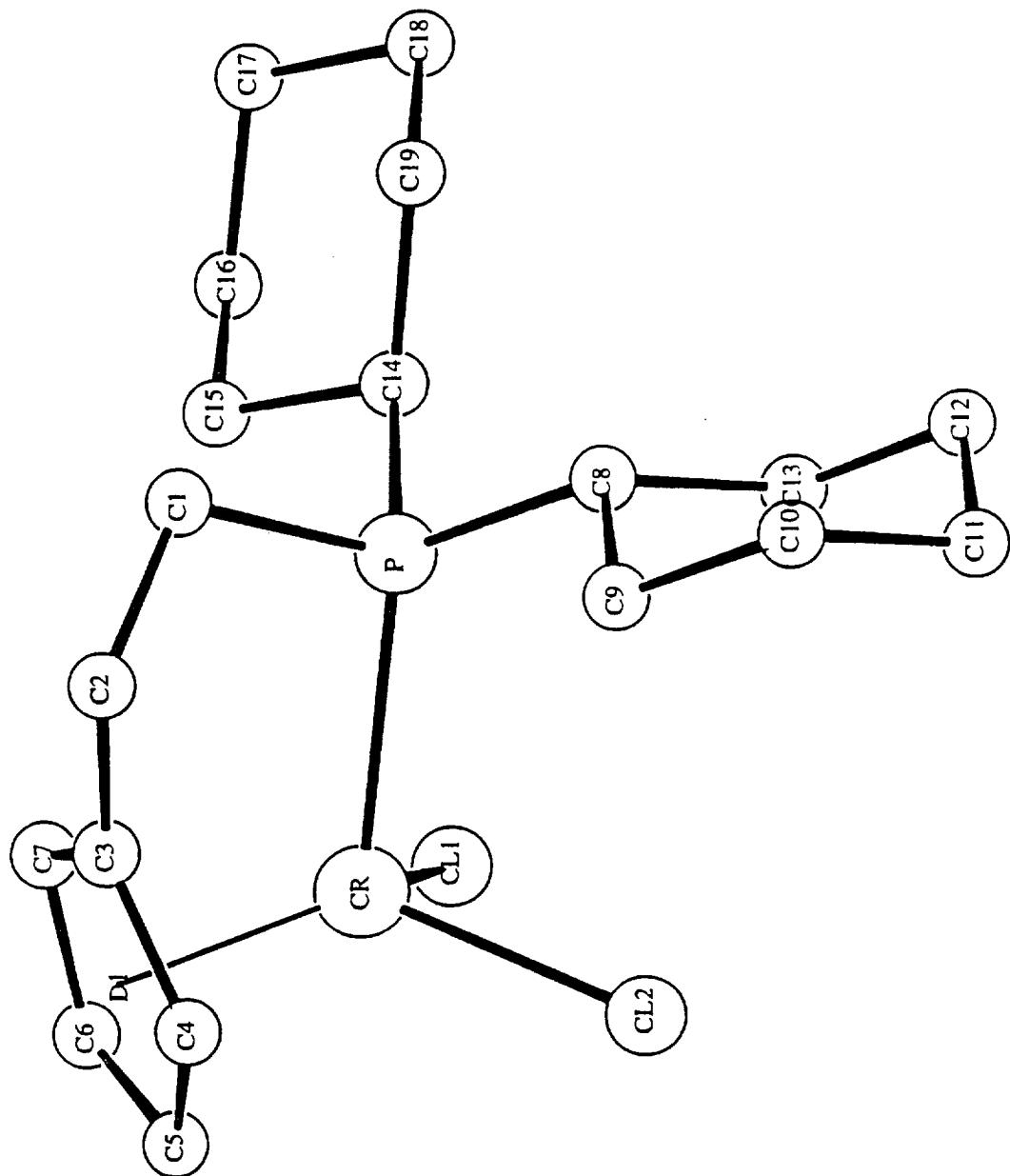
R'' H, Alkyl- oder Organylgruppen,

und $n \geq 1$ ist.

2. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, wobei die Organochromverbindungen mit Lewis-Säuren gemischt werden.
3. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 2, wobei die Lewis-Säure Methylaluminoxan ist.
4. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator zwischen 40 - 500 liegt.

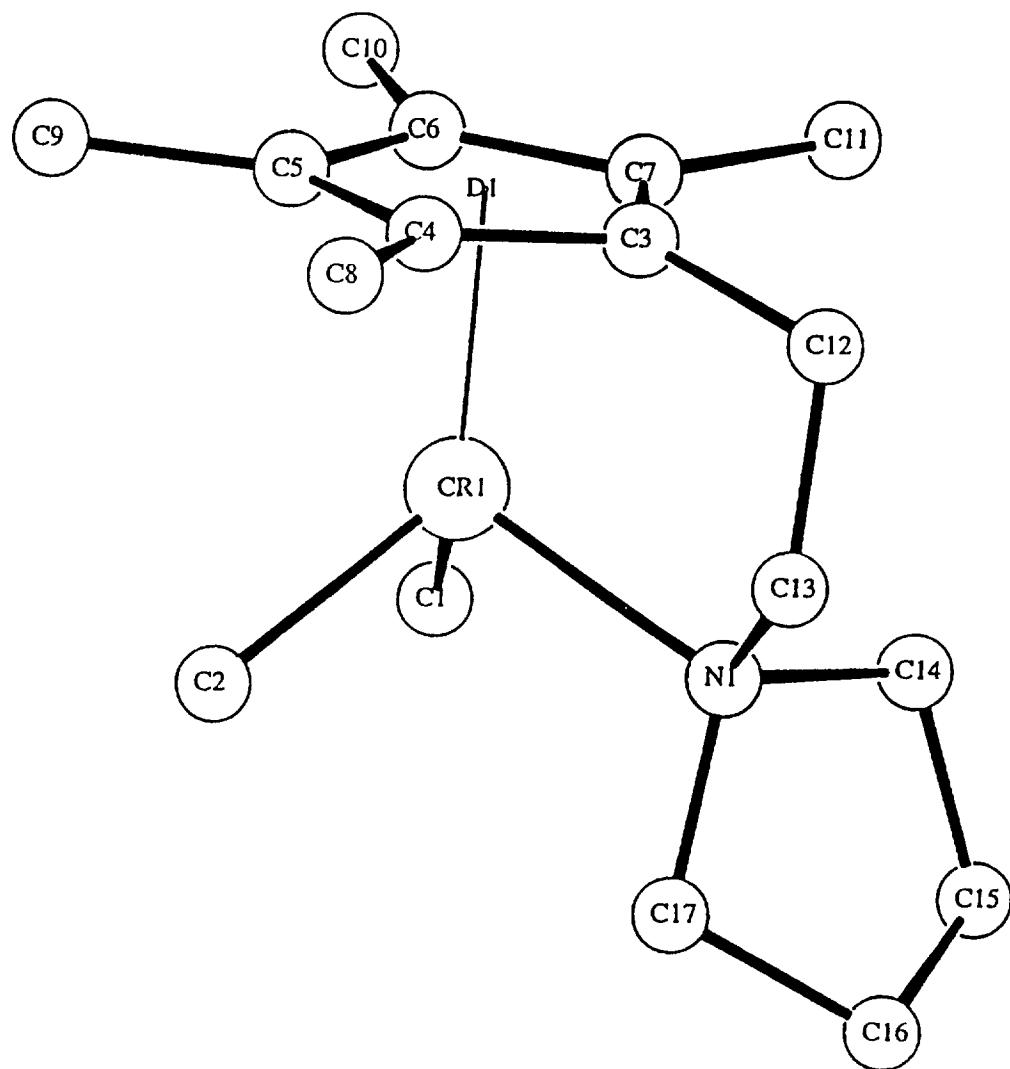
5. Polymerisationskatalysator nach Ansprüchen 1-4, wobei das delokalisierte η^5 -koordiniertes π -System Cyclopentadienyl oder Indenyl ist.
6. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, wobei $R^1 = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$, $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{P}$ und $Z = \text{C}$ ist.
7. Verfahren zur Polymerisation von α -Alkenen durch Einwirken eines Polymerisationskatalysators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6 auf α -Alkene.
8. Verfahren zur Copolymerisation von Alkenen durch Einwirken eines Polymerisationskatalysators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6 auf eine Mischung von Alkenen und ungesättigten Alkenen mit gespannter Doppelbindung.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Polymerisationskatalysator auf eine Mischung von Ethylen und ein Alken mit gespannter Doppelbindung einwirkt.

Abbildung 1



Die Molekülstruktur von $(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ (VI)

Abbildung 2



Die Molekülstruktur von $(\overline{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4})\text{CrMe}_2$ (IX)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/03868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C07F 17/00, C07F 11/00, C08F 4/69, C08F 10/00

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)

IPC6: 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 practicable, search terms used)

CAS-ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P, X	Organometallics, Band 16, Nr 8, April 1997, Rainer Emrich et al, "The Role of Metallacycles in the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene" Page 1511 - Page 1513 --	1-9
P, X	Organometallics, Band 15, 1996, Yuanfeng Liang et al, "Constrained Geometry Chromium Catalysts for Olefin Polymerization" Page 5284 - Page 5286 --	1-9
A	US 5418200 A (MICHAEL J. CARNEY ET AL), 23 May 1995 (23.05.95) --	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family 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 doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 1997 (31.10.97)

Date of mailing of the international search report

09 January 1998 (09.01.98)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

European Patent Office

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/03868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4015059 A (FREDRICK JOHN KAROL), 29 March 1977 (29.03.77) --	1-9
A	WO 9411410 A1 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY), 26 May 1994 (26.05.94) --	1-9
A	DE 4431838 A1 (BASF AG), 14 March 1996 (14.03.96) --	1-9
A	EP 0682037 A2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 15 November 1995 (15.11.95) --	1-9
A	EP 0416815 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 13 March 1991 (13.03.91) -- -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

01/10/97

International application No.

PCT/EP 97/03868

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US	5418200	A	23/05/95	CA 2108860 A EP 0595182 A CA 2063090 A MX 9201390 A AT 153034 T DE 69219668 D,T EP 0509294 A,B ES 2101765 T JP 6145233 A	21/04/94 04/05/94 30/09/92 01/10/92 15/05/97 11/09/97 21/10/92 16/07/97 24/05/94
US	4015059	A	29/03/77	AU 502532 B AU 2097076 A BE 849917 A CA 1082675 A DE 2659166 A,C FR 2337145 A,B GB 1561910 A JP 1018386 C JP 52082692 A JP 55008086 B NL 178602 C NL 7614484 A SE 431555 B,C SE 7614640 A	26/07/79 06/07/78 28/06/77 29/07/80 30/06/77 29/07/77 05/03/80 28/10/80 11/07/77 01/03/80 16/04/86 01/07/77 13/02/84 30/06/77
WO	9411410	A1	26/05/94	AU 5458494 A CA 2127447 A DE 69310140 D,T EP 0620830 A,B JP 7502783 T US 5320996 A US 5393720 A US 5399634 A	08/06/94 26/05/94 31/07/97 26/10/94 23/03/95 14/06/94 28/02/95 21/03/95
DE	4431838	A1	14/03/96	EP 0700934 A JP 8188612 A	13/03/96 23/07/96
EP	0682037	A2	15/11/95	DE 4416876 A JP 8059674 A US 5621127 A	16/11/95 05/03/96 15/04/97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/10/97

International application No.

PCT/EP 97/03868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0416815 A2	13/03/91	AT 156827 T	15/08/97
		AU 645519 B	20/01/94
		AU 6203990 A	07/03/91
		CA 2024333 A	01/03/91
		DE 69031255 D	00/00/00
		EP 0764653 A	26/03/97
		EP 0764654 A	26/03/97
		EP 0764664 A	26/03/97
		EP 0765888 A	02/04/97
		EP 0774468 A	21/05/97
		HU 209316 B	28/04/94
		JP 2535249 B	18/09/96
		JP 3163088 A	15/07/91
		JP 7053618 A	28/02/95
		JP 7070223 A	14/03/95
		NO 176964 B,C	20/03/95
		NO 179043 B,C	15/04/96
		NO 954469 A	01/03/91
		CN 1029850 B	27/09/95
		CN 1049849 A	13/03/91
		PL 166689 B	30/06/95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03868

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C07F 17/00, C07F 11/00, C08F 4/69, C08F 10/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C07F

Recherte, 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)

CAS-ONLINE

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	Organometallics, Band 16, Nr 8, April 1997, Rainer Emrich et al, "The Role of Metallacycles in the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene" Seite 1511 - Seite 1513 --	1-9
P, X	Organometallics, Band 15, 1996, Yuanfeng Liang et al, "Constrained Geometry Chromium Catalysts for Olefin Polymerization" Seite 5284 - Seite 5286 --	1-9
A	US 5418200 A (MICHAEL J. CARNEY ET AL), 23 Mai 1995 (23.05.95) --	1-9

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
- "B" 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, 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 erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31 Oktober 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 9. 01. 98

Nahme 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

GÖRAN KARLSSON

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In...nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03868

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4015059 A (FREDRICK JOHN KAROL), 29 März 1977 (29.03.77) --	1-9
A	WO 9411410 A1 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY), 26 Mai 1994 (26.05.94) --	1-9
A	DE 4431838 A1 (BASF AG), 14 März 1996 (14.03.96) --	1-9
A	EP 0682037 A2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 15 November 1995 (15.11.95) --	1-9
A	EP 0416815 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 13 März 1991 (13.03.91) -- -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
01/10/97

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03868

Im Recherchenbericht angefundenes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	5418200	A	23/05/95	CA 2108860 A EP 0595182 A CA 2063090 A MX 9201390 A AT 153034 T DE 69219668 D,T EP 0509294 A,B ES 2101765 T JP 6145233 A	21/04/94 04/05/94 30/09/92 01/10/92 15/05/97 11/09/97 21/10/92 16/07/97 24/05/94
US	4015059	A	29/03/77	AU 502532 B AU 2097076 A BE 849917 A CA 1082675 A DE 2659166 A,C FR 2337145 A,B GB 1561910 A JP 1018386 C JP 52082692 A JP 55008086 B NL 178602 C NL 7614484 A SE 431555 B,C SE 7614640 A	26/07/79 06/07/78 28/06/77 29/07/80 30/06/77 29/07/77 05/03/80 28/10/80 11/07/77 01/03/80 16/04/86 01/07/77 13/02/84 30/06/77
WO	9411410	A1	26/05/94	AU 5458494 A CA 2127447 A DE 69310140 D,T EP 0620830 A,B JP 7502783 T US 5320996 A US 5393720 A US 5399634 A	08/06/94 26/05/94 31/07/97 26/10/94 23/03/95 14/06/94 28/02/95 21/03/95
DE	4431838	A1	14/03/96	EP 0700934 A JP 8188612 A	13/03/96 23/07/96
EP	0682037	A2	15/11/95	DE 4416876 A JP 8059674 A US 5621127 A	16/11/95 05/03/96 15/04/97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
01/10/97

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03868

Im Recherchenbericht angefertigtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0416815 A2	13/03/91	AT 156827 T	15/08/97
		AU 645519 B	20/01/94
		AU 6203990 A	07/03/91
		CA 2024333 A	01/03/91
		DE 69031255 D	00/00/00
		EP 0764653 A	26/03/97
		EP 0764654 A	26/03/97
		EP 0764664 A	26/03/97
		EP 0765888 A	02/04/97
		EP 0774468 A	21/05/97
		HU 209316 B	28/04/94
		JP 2535249 B	18/09/96
		JP 3163088 A	15/07/91
		JP 7053618 A	28/02/95
		JP 7070223 A	14/03/95
		NO 176964 B,C	20/03/95
		NO 179043 B,C	15/04/96
		NO 954469 A	01/03/91
		CN 1029850 B	27/09/95
		CN 1049849 A	13/03/91
		PL 166689 B	30/06/95