



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 ⁵ : C08F 10/00, 4/651, 4/656	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/17051 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. September 1993 (02.09.93)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00363 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1993 (16.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 06 169.5 28. Februar 1992 (28.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERSTING, Meinolf [DE/DE]; Friedelsheimer Strasse 12, D-6702 Bad Duerkheim (DE). HUNGENBERG, Klaus-Dieter [DE/DE]; Ortsstrasse 135, D-6943 Birkenau (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Strasse 15, D-6719 Carlsberg (DE).</td><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00363 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1993 (16.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 06 169.5 28. Februar 1992 (28.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERSTING, Meinolf [DE/DE]; Friedelsheimer Strasse 12, D-6702 Bad Duerkheim (DE). HUNGENBERG, Klaus-Dieter [DE/DE]; Ortsstrasse 135, D-6943 Birkenau (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Strasse 15, D-6719 Carlsberg (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00363 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1993 (16.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 06 169.5 28. Februar 1992 (28.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERSTING, Meinolf [DE/DE]; Friedelsheimer Strasse 12, D-6702 Bad Duerkheim (DE). HUNGENBERG, Klaus-Dieter [DE/DE]; Ortsstrasse 135, D-6943 Birkenau (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Strasse 15, D-6719 Carlsberg (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: METHOD OF POLYMERIZING C ₃ -C ₁₀ -ALK-1-ENES WITHOUT THE USE OF AN ADDITIONAL ELECTRON DONOR COMPOUND (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR POLYMERISATION VON C ₃ -C ₁₀ -ALK-1-ENEN OHNE MITVERWENDUNG EINER WEITEREN ELEKTRONENDONORVERBINDUNG (57) Abstract A process for polymerizing C ₃ -C ₁₀ -alk-1-enes with the aid of a Ziegler-Natta catalyst system. A titanic solid component, which contains a compound of titanium, magnesium, a halogen and an electron donor compound (I), is first made to react with an aluminium compound and an additional electron donor compound (II). The reaction mixture is then inactivated by reaction with carbon dioxide. The catalyst system thus produced is then used, together with an aluminium compound, to polymerize C ₃ -C ₁₀ -alk-1-enes at temperatures of between 20 and 150 °C and pressures of between 1 and 100 bar, no further quantities of the electron donor compound (II) being needed for said polymerization. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Polymerisation von C ₃ -C ₁₀ -Alk-1-enen mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, wobei man zunächst eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, des Magnesiums, ein Halogen und eine Elektronendonoverbindung (I) enthält, mit einer Aluminiumverbindung und einer weiteren Elektronendonoverbindung (II) umsetzt, danach das Reaktionsgemisch durch Reaktion mit Kohlendioxid inaktiviert und anschließend das dadurch erhaltene Katalysatorsystem zusammen mit einer Aluminiumverbindung zur Polymerisation von C ₃ -C ₁₀ -Alk-1-enen bei Temperaturen von 20 bis 150 °C und Drücken von 1 bis 100 bar verwendet und bei der Polymerisation auf die Zugabe weiterer Mengen der Elektronendonoverbindung (II) verzichtet.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Polymerisation von C₃-C₁₀-Alk-1-enen ohne Mitverwendung einer weiteren Elektronendonoreverbindung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von C₃-C₁₀-Alk-1-enen mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, wobei man zunächst eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, des Magnesiums, ein Halogen und eine Elektronendonoreverbindung I enthält, mit einer Aluminiumverbindung und einer weiteren Elektronendonoreverbindung II umsetzt, danach das Reaktionsgemisch durch Reaktion mit Kohlendioxid inaktiviert und anschließend das dadurch erhaltene Katalysatorsystem zusammen mit einer Aluminiumverbindung zur Polymerisation von C₃-C₁₀-Alk-1-enen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar verwendet.

- 20 Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren sind u.a. aus der EP-B 014 523, der EP-A 045 975, der EP-A 045 977, der EP-A 086 473, der GB-A 2 111 066 und der US-A 4 857 613 bekannt. Diese Systeme werden insbesondere zur Polymerisation von Alk-1-enen verwendet und enthalten
- 25 u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumverbindungen, insbesondere Aluminiumhalogenide und/oder -alkyle, sowie Elektronendonoreverbindungen, insbesondere Siliciumverbindungen, Ether, Carbonsäureester, Ketone und Lactone, die einerseits zusammen mit Verbindungen des mehrwertigen Titans und andererseits als eigenständige Katalysator-
- 30 komponente verwendet werden.

- Die Herstellung derartiger Ziegler-Natta-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in zwei Schritten, wobei man sich zunächst durch Umsetzung einer Verbindung des mehrwertigen Titans mit einer magnesiumhaltigen Verbindung und einer Elektronendonoreverbindung eine titanhaltige Feststoffkomponente herstellt und diese anschließend bei der eigentlichen Polymerisation zusammen mit weiteren Katalysatorkomponenten,
- 35 insbesondere einer Aluminiumverbindung sowie einer Elektronendonoreverbindung einsetzt.
- 40

Weiterhin ist aus der älteren Anmeldung DE-P 4130353.9 bekannt, derartige Katalysatorsysteme im Anschluß an die Umsetzung der titanhaltigen Feststoffkomponente mit einer Aluminiumkomponente und einer Elektronendonorkomponente durch
5 Reaktion mit Kohlendioxid zu inaktivieren, um auf diese Weise den Feinstkornanteil im entstehenden Polymerisat zu senken und die Stereospezifität zu verbessern. Nach einer anderen, in der älteren Anmeldung DE-P 4130354.7 beschriebenen Herstellungsmethode für Ziegler-Natta-Katalysatoren führt
10 man nach der Umsetzung der titanhaltigen Feststoffkomponente mit einer Aluminiumkomponente und einer Elektronendonorkomponente eine Vorpolymerisation mit einem Alk-1-en durch und inaktiviert anschließend das vorpolymerisierte Katalysatorsystem mit Kohlendioxid. Auf diese Weise erhält man ein
15 Polymerisat mit einem möglichst geringen Feinstkörnanteil und einer hohen Stereospezifität.

Bei den in diesen älteren Anmeldungen beschriebenen Verfahren wird ebenso wie in den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren, bei der eigentlichen Polymerisation von
20 C₃-C₁₀-Alk-1-enen, insbesondere von Propylen, neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente und einer Aluminiumverbindung noch eine Elektronendonorverbindung II verwendet. Aufgabe dieser Elektronendonorverbindung II ist es, die Stereospezifität der bei der Ziegler-Natta-Polymerisation erhaltenen Polymerisate zu verbessern, d.h. den Anteil isotaktischer Polymerketten zu erhöhen. Zu diesem Zweck werden
25 nach den, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren in den Polymerisationsreaktor zum Teil erhebliche Mengen von Elektronendonorverbindungen II, insbesondere von organischen Siliciumverbindungen, zusammen mit einer titanhaltigen Feststoffkomponente und einer Aluminiumverbindung eingebracht, was regelungstechnisch mit einem gewissen Mehraufwand verbunden ist.
35

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein regeltechnisch weniger aufwendiges Verfahren zur Polymerisation von C₃-C₁₀-Alk-1-enen zu entwickeln, bei welchem
40 die Zugabe von Katalysatorkomponenten verringert werden kann, ohne daß sich dabei die Eigenschaften der dabei erhältlichen Polymerisate wesentlich verschlechtern.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Polymerisation von C_3-C_{10} -Alk-1-enen mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems gefunden, wobei man zunächst eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans, des Magnesiums, ein Halogen und eine Elektronendonoreverbindung I enthält, mit einer Aluminiumverbindung und einer weiteren Elektronendonoreverbindung II umsetzt, danach das Reaktionsgemisch durch Reaktion mit Kohlendioxid inaktiviert und anschließend das dadurch erhaltene Katalysatorsystem zusammen mit einer Aluminiumverbindung zur Polymerisation von C_3-C_{10} -Alk-1-enen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar verwendet, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei der Polymerisation auf die Zugabe weiterer Mengen der Elektronendonoreverbindung II verzichtet.

Die verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme bestehen neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente, die eine Verbindung des Titans und des Magnesiums, ein Halogen und eine Elektronendonoreverbindung I enthält, noch aus einer Aluminiumverbindung und einer Elektronendonoreverbindung II.

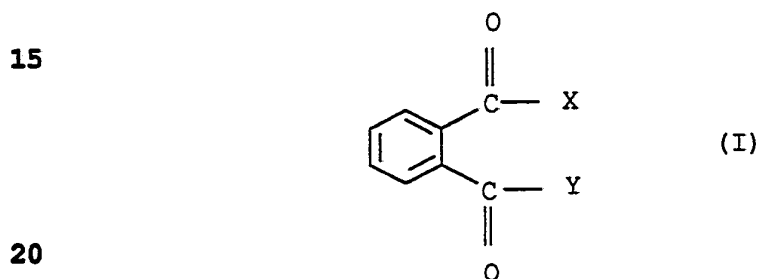
Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente werden als Titanverbindungen im allgemeinen Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titantetrachlorid, bevorzugt sind. Vorteilhaft enthält die titanhaltige Feststoffkomponente einen feinteiligen Träger, wofür sich Silicium- und Aluminiumoxide, sowie Aluminiumsilicate der Bruttoformel $SiO_2 \cdot aAl_2O_3$, wobei a für einen Wert von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 steht, gut bewährt haben.

Die bevorzugt verwendeten Träger weisen ein Teilchendurchmesser von 0,1 bis 1000 μm , ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g , insbesondere von 1,0 bis 5,0 cm^3/g und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , insbesondere von 100 bis 500 m^2 auf.

Weiter werden bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente u.a. Verbindungen des Magnesiums eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Magnesiumhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesium-

di-(C₁-C₁₀-alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben kann die titanhaltige Feststoffkomponente noch Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, enthalten.

- 5 Ferner enthält die titanhaltige Feststoffkomponente noch Elektronendonorenverbindungen I, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonorenverbindungen I innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel I



- verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chloratom oder einen C₁- bis C₁₀-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C₁-C₈-Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder einen Butyloxyrest bedeuten.
- 25
- 30 Weiter bevorzugte Elektronendonorenverbindungen I innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von, gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u.a. C₁- bis C₁₅-Alkanole, C₅- bis C₇-Cycloalkanole, die ihrerseits C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen tragen können, ferner C₆- bis C₁₀-Phenole.
- 35
- 40 Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473,

der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066 und der US-A 4 857 613 beschrieben.

- Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente
5 wird bevorzugt folgendes dreistufige Verfahren angewandt:

- In der ersten Stufe versetzt man zunächst einen feinteiligen Träger, bevorzugt $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ - wobei a für eine Zahl im Bereich von 0,001 bis 2, insbesondere im Bereich von 0,01 bis
10 0,5 steht - mit einer Lösung der magnesiumhaltigen Verbindung in einem flüssigen Alkan, wonach man dieses Gemisch 0,5 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 120°C rührt. Vorzugsweise setzt man pro Mol des Trägers 0,1 bis 1 mol der Magnesiumverbindung ein. Anschließend fügt man
15 unter ständigem Rühren ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff, insbesondere Chlor oder Chlorwasserstoff im wenigstens zweifachen, bevorzugt im wenigstens fünffachen molaren Überschuß, bezogen auf die magnesiumhaltige Verbindung, hinzu. Nach etwa 30 bis 120 Minuten trennt man den Feststoff
20 von der flüssigen Phase ab.

- In der zweiten Stufe bringt man das auf diese Weise erhaltene Produkt in ein flüssiges Alkan ein und fügt danach ein C_1 - bis C_8 -Alkanol, insbesondere Ethanol, ein Halogenid oder
25 ein Alkoholat des drei- oder vierwertigen Titans, insbesondere Titan-tetrachlorid, sowie eine Elektronendonatorverbindung I hinzu. Dabei setzt man pro Mol Magnesium des aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoffs 1 bis 5 mol, insbesondere 2 bis 4 mol, Alkanol, 2 bis 20 mol, insbesondere 4 bis
30 10 mol, des drei- oder vierwertigen Titans und 0,01 bis 1 mol, insbesondere 0,1 bis 1 mol, der Elektronendonatorverbindung I ein. Dieses Gemisch wird wenigstens eine Stunde lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 150°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff anschließend abfiltriert und mit
35 einem flüssigen Alkan, bevorzugt mit Hexan oder Heptan, gewaschen.

- In der dritten Stufe extrahiert man den aus der zweiten Stufe erhaltenen Feststoff einige Stunden lang bei Temperaturen
40 zwischen 100 und 150°C mit überschüssigem Titan-tetrachlorid oder einer im Überschuß vorliegenden Lösung von Titan-tetrachlorid in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkylbenzol, wobei das Lösungsmittel wenigstens 5 Gew.-%

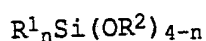
Titantetrachlorid enthält. Danach wäscht man das Produkt solange mit einem flüssigen Alkan, bis der Gehalt der Waschflüssigkeit an Titantetrachlorid weniger als 2 Gew.-% beträgt.

- 5 Die auf diese Weise erhältliche titanhaltige Feststoffkomponente wird mit weiteren Katalysatorkomponenten, sogenannten Cokatalysatoren als Ziegler-Natta-Katalysatorsystem verwendet. Als Cokatalysatoren kommen dabei Aluminiumverbindungen
10 und Elektronendonoreverbindungen II in Frage.

- Als Cokatalysator geeignete Aluminiumverbindungen sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyldiethylaluminium.
15

- 20 Weiterhin verwendet man neben der Aluminiumverbindung noch als weiteren Cokatalysator Elektronendonoreverbindungen II wie beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone,
25 Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonoreverbindungen II sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel II

30



II

wobei

35

- R^1 gleich oder verschieden ist und eine C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe tragen kann, oder eine C_6 - bis C_{20} -Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet, R^2 gleich oder
40 verschieden ist und eine C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen R^1 eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe

pe, sowie R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

- 5 Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan und Diethoxyisobutylisopropylsilan hervorzuheben.

- 10 Bei der Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme wird zunächst die titanhaltige Feststoffkomponente mit den Cokatalysatoren, d.h. der Aluminiumverbindung und der Elektronendonoverbindung II umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt dabei zweckmäßigerweise in der flüssigen Phase. Liegt dabei die Aluminiumver-
- 15 bindung und die Elektronenverbindung II als Flüssigkeit vor, so kann auf die Mitverwendung eines Lösungsmittels verzichtet werden. Ansonsten empfiehlt sich die Mitverwendung eines inerten Lösungsmittels.

- 20 Als Lösungsmittel sind flüssige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_5 - bis C_{10} -Alkane oder Gemische aus diesen Kohlenwasserstoffen geeignet. Als besonders bevorzugte Lösungsmittel werden n-Hexan oder n-Heptan verwendet.

- 25 Die Aluminiumverbindung und die Elektronendonoverbindung II werden üblicherweise bei einer Temperatur von -20 bis 60°C , bevorzugt bei 0 bis 30°C , mit der titanhaltigen Feststoffkomponente und der Elektronendonoverbindung II umgesetzt. Zweckmäßigerweise wird dazu die titanhaltige Feststoffkompo-
- 30 nente in einer Lösung der Aluminiumverbindung und der Elektronendonoverbindung II suspendiert.

- Bevorzugt werden solche Gemische verwendet, bei denen das Molverhältnis von Aluminiumverbindung zu Titan aus der ti-
- 35 tanhaltigen Feststoffkomponente $0,1:1$ bis $10:1$, insbesondere $1:1$ bis $5:1$, und das Molverhältnis von Aluminiumverbindung zur Elektronendonoverbindung II $0,1:1$ bis $200:1$, insbesondere $0,5:1$ bis $30:1$ beträgt.

- 40 Die Reaktionsdauer für die Umsetzung beträgt bis zu drei Stunden, bevorzugt bis 30 Minuten.

Im Anschluß an die Umsetzung der einzelnen Komponenten wird das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem durch Reaktion mit trockenem Kohlendioxid inaktiviert.

- 5 Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von -20°C bis 60°C, bevorzugt bei 0 bis 25°C. Das Kohlendioxid kann als Gas direkt in die Katalysatorsuspension eingeleitet werden. Kohlendioxid kann auch in fester Form in die Katalysatorsuspension gegeben werden. Es ist aber auch möglich, den Gasraum über der Suspension mit Kohlendioxid anzufüllen, bevorzugt mit einem Druck von 1 bis 30 bar, insbesondere von 1 bis 8 bar. Diese Form der Umsetzung mit Kohlendioxid wird bevorzugt.

- 15 Zur schnelleren Umsetzung kann die Katalysatorsuspension während der Reaktion mit Kohlendioxid gerührt werden.

- Die Dauer der Umsetzung beträgt üblicherweise bis zu 3 Stunden, bevorzugt wird die Umsetzung in 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt.
- 20

- Durch die Umsetzung mit Kohlendioxid wird das Katalysatorsystem inaktiviert, d.h. es ist in der Regel nicht mehr polymerisationsaktiv. Die so hergestellten Katalysatorsysteme weisen eine gute Lagerstabilität auf. Sie können z.B. als Feststoff aufbewahrt werden.
- 25

- Vor einem Einsatz in einer Polymerisationsreaktion werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatorsysteme durch Umsetzen mit einem Cokatalysator wieder aktiviert.
- 30

- Nach einem besonders bevorzugten Verfahren wird nach der Umsetzung der titanhaltigen Feststoffkomponente mit der Aluminiumverbindung und der Elektronenverbindung II, aber noch vor der Inaktivierung des Reaktionsgemisches mit Kohlendioxid eine Vorpolymerisation mit einem C₂-C₁₀-Alk-1-en durchgeführt. Vorzugsweise wird dabei ein C₂-C₆-Alk-1-en, oder ein Gemisch aus mehreren C₂-C₆-Alk-1-enen verwendet. Besonders bevorzugte Alk-1-ene sind dabei Ethylen, Propylen und But-1-en.
- 35
- 40

Die Vorpolymerisation kann sowohl in der Gasphase, als auch in einer Lösung eines inerten Lösungsmittels oder in einer Suspension durchgeführt werden. Bevorzugt sind dabei die Gasphasenpolymerisation und die Lösungspolymerisation.

5

Üblicherweise wird die Vorpolymerisation bei einer Temperatur von -20 bis 60°C, insbesondere von 0 bis 30°C und bei einem Druck von 1 bis 20 bar, insbesondere von 1 bis 10 bar durchgeführt. Die Polymerisationszeit hängt dabei wesentlich von den jeweils eingestellten Bedingungen ab, d.h. von den jeweils gewählten Temperaturen und Drücken. Sie beträgt etwa 1 bis 180 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten.

10

Die Vorpolymerisation erfolgt solange, bis ein Massenverhältnis von 0,1 bis 30 Teilen, bevorzugt von 0,1 bis 5 Teilen polymerisiertem C₂-C₁₀-Alk-1-en pro Teil titanhaltiger Feststoffkomponente erreicht ist. Üblicherweise wird die Vorpolymerisation mit der Zuführung der C₂-C₁₀-Alk-1-ene gestartet. Diese kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich vorgenommen werden.

15

20

Da Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme anfangs in der Regel eine lineare Aktivitäts-Zeitkurve aufweisen, läßt sich die Polymerbeladung des Katalysators d.h. die Zahl der Gewichtsteile Polyalk-1-en pro Gewichtsteil Katalysatorfeststoff bei kontinuierlicher C₂-C₁₀-Alk-1-en-Einleitung über die Einleitungszeit gut steuern.

25

Der Vorpolymerisation schließt sich die Inaktivierung mit Kohlendioxid an, wie dies bereits beschrieben ist.

30

Vor einem Einsatz des Katalysatorsystems während der eigentlichen Polymerisation wird dieses durch Umsetzen mit einem Cokatalysator wieder aktiviert. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren genügt es dabei, lediglich eine Aluminiumverbindung zu verwenden, also auf die Zugabe weiterer Mengen der Elektronendonatorverbindung II zu verzichten. Als Aluminiumverbindungen können die gleichen Verbindungen verwendet werden, die bereits bei der Umsetzung mit der titanhaltigen Feststoffkomponente zu Beginn des Herstellungsverfahrens des Katalysatorsystems eingesetzt wurden. Dabei wird die Aluminiumverbindung in solchen Mengen verwendet, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung und

35

40

Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1, beträgt.

- Der Verzicht auf die Mitverwendung der Elektronendonatorverbindung II bei der Polymerisation von C₃-C₁₀-Alk-1-enen erscheint überraschend, weil bei der Polymerisation derartiger Alk-1-ene üblicherweise neben der titanhaltigen Feststoffkomponente und der Aluminiumverbindung noch eine weitere Elektronendonatorverbindung II verwendet wird, welche die Stereospezifität der dabei erhaltenen Polymerisate verbessert, d.h. den Anteil isotaktischer Polymerketten erhöht. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren reicht die Verwendung üblicher Mengen der Elektronendonatorverbindung II bei der Herstellung des Katalysatorsystems aus, um Polymerisate mit einer ausreichend hohen Stereospezifität zu erhalten.

- Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können C₃-C₁₀-Alk-1-ene polymerisiert werden, insbesondere C₃-C₆-Alk-1-ene, beispielsweise Propylen. Das Verfahren eignet sich vorwiegend zur Herstellung von Homopolymerisaten von C₃-C₁₀-Alk-1-enen, es können aber auch bis zu 10 Gew.-% Comonomere mitpolymerisiert werden. Als Comonomere sind neben C₃-C₁₀-Alk-1-enen und Ethylen noch die in der Polymerisationstechnik üblicherweise zur Copolymerisation mit Alk-1-enen verwendeten Comonomere geeignet, beispielsweise ungesättigte Carbonsäurederivate, Diene oder Styrol.

- Die Herstellung von Polymerisaten von C₃-C₁₀-Alk-1-enen, insbesondere von Polymerisaten des Propylens kann in den üblichen, für die Polymerisation von Propylen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich u.a. als Suspensionspolymerisation oder bevorzugt als Gasphasenpolymerisation, durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührreaktoren, die ein Festbett aus feinteiligem Polymerisat enthalten, welches üblicherweise durch geeignete Rührvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Selbstverständlich kann die Reaktion auch in einer Reihe von mehreren, hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Die Reaktionsdauer hängt entscheidend von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen ab. Sie liegt üblicherweise zwischen 0,2 und 20 Stunden, meistens zwischen 0,5 und 10 Stunden.

- Die Polymerisationsreaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 40 bis 100°C und Drücke von 10 bis 50 bar. Die Molmasse der dabei gebildeten Polyalk-1-ene kann durch Zugabe von in der Polymerisationstechnik gebräuchlichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und auf eine engere Verteilung eingestellt werden. Weiterhin ist es möglich, inerte Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol oder Hexan, Inertgas wie Stickstoff oder Argon und kleinere Mengen Polypropylenpulver mitzuverwenden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate sind in den für Polyalk-1-ene üblichen Molmassen erhältlich, wobei Polymerisate mit Molmassen zwischen 20 000 und 1000 000 bevorzugt werden. Ihre Schmelzflußindizes liegen im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min., vorzugsweise im Bereich von 1 bis 50 g/10 min., bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg. Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Polymerisaten von C₃-C₁₀-Alk-1-enen mit hoher Produktivität, wobei auf die Zugabe weiterer Mengen der Elektronendonatorverbindung II verzichtet werden kann. Die dabei erhältlichen Polymerisate weisen eine für gewerbliche Zwecke ausreichend hohe Stereospezifität auf und können leicht zu Folien und Formkörpern verarbeitet werden.

Beispiele

35 Beispiel 1

a) Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente

- In einer ersten Stufe wurde SiO₂, das einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, ein Porenvolumen von 1,7 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 330 m²/g aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol SiO₂ 0,3 Mol der Magne-

siumverbindung eingesetzt wurden. Die Lösung wurde 45 Minuten bei 40°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 Mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit 7,2 Mol Titan-tetrachlorid und 0,3 Mol von in Ethylbenzol gelöstem Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 Mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.

Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titan-tetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titan-tetrachlorid aufwies.

Die titanhaltige Feststoffkomponente enthielt

3,6 Gew.-% Ti
7,7 Gew.-% Mg
24,9 Gew.-% Cl.

b) Vorpolymerisation der titanhaltigen Feststoffkomponente und anschließende Inaktivierung

In einem mit Rührer versehenen 1 l-Glasautoklaven wurden 700 ml n-Heptan vorgelegt und das Reaktionsgefäß auf eine Innentemperatur von 5°C abgekühlt. Zu dem Lösungsmittel wurden 47,4 ml Triethylaluminium (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) und 13,2 ml Dimethoxyisobutylisopropylsilan (in Form einer 1,0 molaren Lösung in n-Heptan) zugegeben. Anschließend wurden 20 g der gemäß Beispiel 1a hergestellten titanhaltigen Feststoffkomponente zugegeben. Unter Rühren wurde dann kontinuierlich über ein Einleitungsrohr 1 Stunde lang gasförmiges Propylen bei einem Druck von 1 bar eingeleitet. Während der Propylenzufuhr wurde die Innentemperatur zwischen 5 und 20°C gehalten. Nach Beendigung der Propy-

lenzufuhr wurde kontinuierlich unter Rühren über ein Einleitungsrohr 1 Stunde lang gasförmiges, trockenes Kohlendioxid (Durchflußmenge: 14,5 l/h) bei einem Druck von 1 bar in die Katalysatorsuspension eingeleitet. Dadurch wurde die polymerisationsaktive Katalysatorsuspension inaktiviert.

Man erhielt 93 g eines Feststoffs, der 3,6 Gewichtsteile Polypropylen auf ein Gewichtsteil Katalysatorfeststoff enthielt.

c) Polymerisation von Propylen

In einem Stahlautoklaven von 10 l Volumen, ausgerüstet mit einem Rührer, wurden 50 g Polypropylen (Schmelzflußindex: 8 g/10 min), 20 mmol Triethylaluminium (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) als Aluminiumkomponente, 10 Normalliter Wasserstoff und schließlich 120 mg des gemäß Beispiel 1a und 1b hergestellten Katalysatorsystems bei 31°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktortemperatur innerhalb von 10 min auf 70°C erhöht und der Reaktordruck durch Aufpressen von gasförmigem Propylen auf 28 bar gebracht. Die Polymerisation wurde unter ständigem Rühren bei 70°C und 28 bar 2 Stunden lang durchgeführt. Hierbei wurde das verbrauchte Monomere kontinuierlich durch Neues ersetzt.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylenhomopolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 9,1 g/10 min. Die Produktivität des Katalysatorsystems, die als das Verhältnis der Menge an gebildetem Polymerisat zur Menge der titanhaltigen Feststoffkomponente definiert wird, der heptanunlösliche Anteil, der eine Maßzahl für den Anteil an isotaktischen Strukturereinheiten darstellt, die Polymerbeladung der vorpolymerisierten titanhaltigen Feststoffkomponente, die als das Verhältnis der Menge an vorpolymerisiertem Alk-1-en zur Menge der titanhaltigen Feststoffkomponente vor der Polymerisation definiert wird, sowie weitere Reaktionsbedingungen der Vorpolymerisation sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Beispiele 2-4 sowie des Vergleichsbeispiels A sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Beispiel 2

5

Die titanhaltige Feststoffkomponente wurde entsprechend dem Beispiel 1a hergestellt.

10

Weiterhin wurde entsprechend dem Beispiel 1b vorpolymerisiert und inaktiviert, jedoch betrug die Polymerbeladung nur 2,27.

15

Mit dem vorpolymerisiertem Katalysator wurde Propylen entsprechend Beispiel 1c polymerisiert.

Beispiel 3

20

Entsprechend Beispiel 1a wurde die titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt.

25

Die Vorpolymerisation der titanhaltigen Feststoffkomponente erfolgte entsprechend Beispiel 1b, jedoch betrug die Polymerbeladung 1,7, anstelle von 3,6. Weiterhin wurden abweichend zu Beispiel 1b 26,3 ml Dimethoxyisobutylisopropylsilan (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) hinzugegeben.

Mit diesem vorpolymerisierten Katalysator wurde Propylen entsprechend Beispiel 1c polymerisiert.

30 Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 1a wurde die titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt.

35 Die Vorpolymerisation der titanhaltigen Feststoffkomponente erfolgte entsprechend Beispiel 1b, jedoch betrug die Polymerbeladung 4,1. Außerdem wurde abweichend vom Beispiel 1b 26,3 ml Dimethoxyisobutylisopropylsilan (in Form einer 1,0-molaren Lösung in n-Heptan) hinzugegeben.

40

Mit diesem vorpolymerisiertem Katalysator wurde Propylen entsprechend Beispiel 1c polymerisiert.

Vergleichsbeispiel A

- Entsprechend dem Beispiel 1a wurde eine titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt und diese gemäß dem Beispiel 1b einer Vorpolymerisation und anschließenden Inaktivierung unterworfen. Anschließend wurde entsprechend dem Beispiel 1c polymerisiert; abweichend vom Beispiel 1c wurden zusätzlich 2 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan (in Form einer 1,0 molaren Lösung in n-Heptan) als Elektronendonorverbindung II hinzugefügt.

Tabelle

15		Beispiele				Vergleichs- beispiel
		1	2	3	4	A
20	<u>Vorpolymerisationsbedingungen</u>					
	mmol Triethylaluminium	47,4	47,4	47,4	47,4	47,4
	mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan	13,2	13,2	26,3	26,3	13,2
25	Polymerbeladung [g/g]	3,6	2,27	1,7	4,1	3,6
	<u>Produktivität</u> [g Polypropylen/g Katalysator]	10280	11560	10840	10750	10280
	<u>Stereospezifität</u>					
30	Heptanunlöslicher Anteil [Gew.-%]	95,1	94,7	97,5	97,2	98,8
	<u>Schmelzflußindex^{a)}</u> [g/10 min.]	9,1	11,6	8,3	8,5	7,7

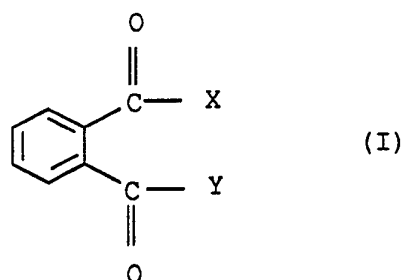
- 35 a) nach DIN 53735, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg

- 40 Aus einem Vergleich zwischen den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 4 und dem Vergleichsbeispiel A wird deutlich, daß auf die Zugabe von weiteren Mengen an Elektronendonorverbindungen bei der Polymerisation verzichtet werden kann, ohne daß dadurch die Produktivität merklich abnimmt und die Stereospezifität erheblich schlechter wird.

Patentansprüche

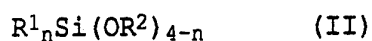
1. Verfahren zur Polymerisation von C_3 - C_{10} -Alk-1-enen mit
5 Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, wobei man
zunächst eine titanhaltige Feststoffkomponente, die eine
Verbindung des Titans, des Magnesiums, ein Halogen und
eine Elektronendonoverbindung I enthält, mit einer Alu-
miniumverbindung und einer weiteren Elektronendonover-
10 bindung II umsetzt, danach das Reaktionsgemisch durch
Reaktion mit Kohlendioxid inaktiviert und anschließend
das dadurch erhaltene Katalysatorsystem zusammen mit ei-
ner Aluminiumverbindung zur Polymerisation von
 C_3 - C_{10} -Alk-1-enen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und
15 Drücken von 1 bis 100 bar verwendet, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man bei der Polymerisation auf die Zugabe
weiterer Mengen der Elektronendonoverbindung II ver-
zichtet.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man nach der Umsetzung der titanhaltigen Feststoffkompo-
nente mit der Aluminiumverbindung und der Elektronen-
donoverbindung II, aber noch vor der Inaktivierung des
Reaktionsgemisches mit Kohlendioxid eine Vorpolymerisa-
25 tion mit einem C_2 - C_{10} -Alk-1-en durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Vorpolymerisation mit dem C_2 - C_{10} -Alk-1-en so
lange durchführt, bis ein Massenverhältnis von 0,1 bis
30 Teilen polymerisiertem C_2 - C_{10} Alk-1-en pro Teil Kata-
lyзатор erreicht ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
35 zeichnet, daß man als Aluminiumverbindung eine Trialkyl-
aluminiumverbindung verwendet, deren Alkylgruppen je-
weils 1 bis 8 C-Atome aufweisen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
40 zeichnet, daß man als Elektronendonoverbindung I ein
Phthalsäurederivat der allgemeinen Formel (I)

5



10 verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chloratom oder einen C₁- bis C₁₀-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen.

15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Elektronendonatorverbindung II siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel II



20

25 verwendet, wobei R¹ gleich oder verschieden ist und eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe tragen kann, oder eine C₆- bis C₂₀-Aryl- oder Arylalkylgruppe bedeutet, R² gleich oder verschieden ist und eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht.

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.5 C08F10/00; C08F4/651; C08F4/656

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)

Int. Cl.5 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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 419 116 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 27 March 1991 see examples 3,4	
A	EP,A,0 180 420 (BP CHEMICALS) 7 May 1986 see example 9	
A	EP,A,0 448 115 (TOSOH CORPORATION) 25 September 1991 see example 4	

☐ 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 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

24 May 1993 (24.05.93)

Date of mailing of the international search report

11 June 1993 (11.06.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300363
SA 70016

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0419116	27-03-91	JP-A- 3106908	07-05-91
		AU-B- 635962	08-04-93
		AU-A- 6223690	28-03-91
		CA-A- 2025297	21-03-91
EP-A-0180420	07-05-86	FR-A- 2572083	25-04-86
		CA-A- 1265646	06-02-90
		JP-A- 61123607	11-06-86
		US-A- 5077358	31-12-91
EP-A-0448115	25-09-91	None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08F10/00; C08F4/651; C08F4/656		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 419 116 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 27. März 1991 siehe Beispiele 3,4	
A	EP,A,0 180 420 (BP CHEMICALS) 7. Mai 1986 siehe Beispiel 9	
A	EP,A,0 448 115 (TOSOH CORPORATION) 25. September 1991 siehe Beispiel 4	
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "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 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 nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. MAI 1993		11. 06. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		FISCHER B.R.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300363
SA 70016

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24/05/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0419116	27-03-91	JP-A- 3106908	07-05-91
		AU-B- 635962	08-04-93
		AU-A- 6223690	28-03-91
		CA-A- 2025297	21-03-91
EP-A-0180420	07-05-86	FR-A- 2572083	25-04-86
		CA-A- 1265646	06-02-90
		JP-A- 61123607	11-06-86
		US-A- 5077358	31-12-91
EP-A-0448115	25-09-91	Keine	

EPO FORM P0473