



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 690 26 679 T3** 2005.10.06

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 426 638 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **690 26 679.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **90 870 175.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.10.1990**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.05.1991**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.04.1996**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **02.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/602**
C08F 10/00

(30) Unionspriorität:

419222 30.10.1989 US

(73) Patentinhaber:

Fina Technology, Inc., Houston, Tex., US

(74) Vertreter:

**Ackmann, Menges & Demski Patentanwälte, 80469
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL,
SE**

(72) Erfinder:

**Ewen, John A., Houston, Texas 77058, US; Elder,
Michael J., Friendswood, Texas 77546, US**

(54) Bezeichnung: **Addition von Alkylaluminium zum Verbessern eines Metallocenkatalysators**

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

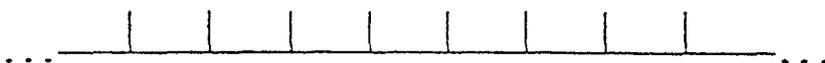
Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft im allgemeinen ein verbessertes Katalysatorsystem und insbesondere ein verbessertes Metallocenkatalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen durch Addition eines Aluminiumalkyls und ein Verfahren zur Verwendung eines derartigen Katalysators.

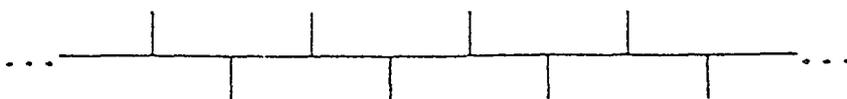
BESCHREIBUNG VON ÄHNLICHEM STAND DER TECHNIK

[0002] Olefine, insbesondere Propylen, können polymerisiert werden, um Polyolefine verschiedener Formen zu bilden: isotaktisch, syndiotaktisch und ataktisch. Isotaktisches Polypropylen enthält hauptsächlich sich wiederholende Einheiten mit identischen Konfigurationen und nur wenige unregelmäßige, kurze Inversionen in der Kette. Isotaktisches Polypropylen kann strukturell dargestellt werden als



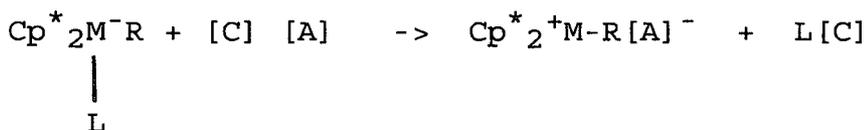
[0003] Isotaktisches Polypropylen kann ein hochkristallines Polymer mit einem kristallinen Schmelzpunkt und anderen wünschenswerten physikalischen Eigenschaften sein, die sich von dem Polymer in einem amorphen (nicht kristallinen) Zustand erheblich unterscheiden.

[0004] Ein syndiotaktisches Polymer enthält hauptsächlich Einheiten von exakt alternierenden Stereoisomeren und wird durch die folgende Struktur dargestellt:



[0005] Eine Polymerkette ohne regelmäßige Ordnung der Konfigurationen der sich wiederholenden Einheiten ist ein ataktisches Polymer. Bei kommerziellen Anwendungen wird mit der isotaktischen Form üblicherweise ein gewisser Prozentsatz von ataktischem Polymer hergestellt.

[0006] Die Polymerisation von Olefinen findet hauptsächlich mit Ziegler-Natta Katalysatoren statt. Eine Familie von Ziegler-Natta Katalysatoren sind Gruppe IV Metallocenverbindungen mit Methylaluminoxan als Cokatalysator. Es ist gezeigt worden, daß ein Ziegler-Natta Katalysator zur Olefinpolymerisation durch Kombination eines Metallocens der Gruppe IV mit einer ionischen Verbindung gebildet werden kann.



Cp – Pentamethylcyclopentadienyl

M – Metall der Gruppe IV

R – Alkyl

L – Ligand

[C] – Kation

[A] – Anion

[0007] Die entstehende Verbindung ist ein Metallocenkation, das als Katalysator wirkt. Das Kation, [C], der ionischen Verbindung reagiert mit dem Metallocen unter Bildung eines Ionenpaares. Das Anion, [A], ist mit dem kationischen Metallocen nicht oder nur locker koordiniert.

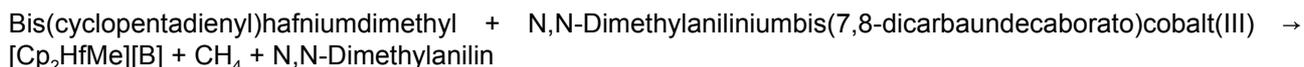
[0008] Die folgenden Verfahren sind zur Durchführung der vorstehenden Reaktion eingesetzt worden:

[0009] Ein-Elektronenoxidation – Dieses Verfahren wird in "Ethylene Polymerization by a Cationic Dicyclopentadienylzirconium (IV) Alkyl Complex", R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, J. Am. Chem. Soc., Seiten 7410–7411, Bd. 108 (1986) erläutert. Bei diesen frühen Beispielen wurde eine Lewis Base verwendet, um das Metallkation weniger elektrophil zu machen und $[\text{BPh}_4]^-$ war das Anion, in dem $\text{Ph C}_6\text{H}_5$ ist. Die Reaktion erfolgte in einem Lösungsmittel, das mit dem Kation koordiniert war. Diese Materialien wiesen üblicherweise eine

geringe Aktivität auf.

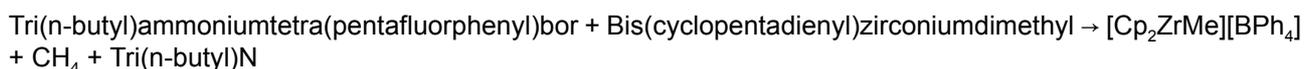
[0010] Protonierung – Dieses Verfahren wird durch "Synthesis and Insertion Reactions of Cationic Alkylbis(cyclopentadienyl)titanium Complexes", M. Bochmann, L. M. Wilson, J. Chem. Soc. Commun., Seiten 1610–1611, (1986); "Cationic Alkylbis(cyclopentadienyl)titanium Complexes", M. Bochmann, L. Wilson, Organometallics, Seiten 2556–2563, Bd. 6, (1987); Insertion Reactions of Nitriles in Cationic Alkylbis(cyclopentadienyl)titanium Complexes, M. Bochmann, L. Wilson, Organometallics, Seiten 1147–1154, Bd. 7, (1987) erläutert.

[0011] Die Europäische Patentanmeldung 0 277 003 betrifft eine Arbeit von Turner über einen durch ein Protonierungsverfahren hergestellten Katalysator. Eine Bis(cyclopentadienyl)metallverbindung wird mit einer Verbindung kombiniert, die ein Kation aufweist, das dazu in der Lage ist, ein Proton und ein Anion zu liefern, die eine Vielzahl von Boratomen aufweisen. Z. B. erläutert die folgende Reaktion die Erfindung:



worin [B] 7,8-Dicarbaundecaboran ist.

[0012] Die Europäische Patentanmeldung 0 277 004 betrifft ebenfalls eine Arbeit von Turner über einen Katalysator, der mit einem Protonierungsverfahren hergestellt wurde. Eine Bis(cyclopentadienyl)metallverbindung wird mit einer ionischen Verbindung kombiniert, die ein Kation, das mit einem Liganden an der Metallverbindung irreversibel reagieren wird und ein Anion aufweist, das eine Vielzahl von lipophilen Resten um ein Metall oder ein metallähnliches Ion herum aufweist. Z. B. erläutert die folgende Reaktion die Erfindung:



[0013] Ein Nebenprodukt der Protonierungsreaktion ist eine Lewis Base (Amin) von der ein Teil mit den Kationen koordinieren und so die Katalysatoraktivität hemmen kann. Ausgangsmaterialien müssen sorgfältig ausgewählt werden, um die Herstellung von speziellen Aminen zu vermeiden, die Katalysatorgifte sind.

[0014] Carboniumionen-Chemie – Dieses Verfahren wird durch "Multiple Metal-Carbon Bonds", R. R. Schrock, P. R. Sharp, J. Am. Chem. Soc., Seiten 2389–2399, Bd. 100, Nr. 8 (2. April 1978) erläutert.

[0015] Ein Problem sowohl des Carboniumionen-Chemie Verfahrens als auch des Protonierungsverfahrens liegt darin, daß sie durch basische Verunreinigungen, die in Olefinen und Lösungsmitteln gefunden werden, vergiftet werden, was häufig zu einem Durchgehen der Reaktionen führt. Die hohe Reaktionstemperatur (über 100°C) und die kurze Dauer der Polymerisation führt zu kurzen Kettenlängen und einem niedrigen Molekulargewicht.

[0016] Metallocenkatalysatoren sind in Abwesenheit eines Abfangmittels wie Methylaluminoxan gegen Gifte empfindlich. Die Polymerisation erfordert hohe Konzentrationen der Kationen und endet häufig entweder mit durchgehenden Reaktionen oder ergibt gar kein Polymer.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Metallocenkatalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen bereitzustellen.

[0018] Es ist auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Aluminiumalkyl als Abfangmittel für Gifte zu verwenden, die die Metallocenkatalysatoraktivität verringern.

[0019] Es ist ebenfalls eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Aluminiumalkyl zu verwenden, um die Metallocenkatalysatoraktivität eines Katalysators zu verbessern, der durch das Carboniumionen-Chemieverfahren hergestellt worden ist.

[0020] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Kosten eines Metallocenkatalysatorsystems zu verringern.

[0021] Es ist zusätzlich eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator

bei der Polymerisation von Propylen zu vermeiden.

[0022] Es ist außerdem eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Metallocenkatalysator herzustellen, der sich ohne Methylaluminoxancokatalysator auf eine kontrollierte Polymerisation von Olefinen auswirkt.

[0023] Diese und andere Aufgaben werden dadurch gelöst, daß ein Aluminiumalkyl mit einem Olefin gemischt wird, ein Metallocenkatalysator hergestellt wird, dann der Katalysator mit dem Aluminiumalkyl-Olefinmisch ohne einen Methylaluminoxancokatalysator gemischt wird. Der Metallocenkatalysator ist ein aus einer neutralen Metallocenverbindung und einer ionisierenden Verbindung gebildetes Ionenpaar.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0024] Die Erfindung dient für ein Verfahren zur Polymerisierung von Olefinen ohne Verwendung eines Methylaluminoxancokatalysators und für ein Katalysatorsystem zur Verwendung in einem derartigen Verfahren. Ein Aluminiumalkyl wird mit einem Olefin gemischt und dann mit einem ionischen Metallocenkatalysator zusammengebracht, der dadurch hergestellt wurde, daß eine neutrale Metallocenverbindung mit einem ionisierenden Mittel gemischt wurde. Molare Verhältnisse von Metallocen : ionisierender Verbindung : Aluminiumalkyl reichen von 0,5 : 1 : 0,5 bis 5 : 1 : 350 und vorzugsweise von 0,625 : 1 : 1,5 bis 1,5 : 1 : 77 und betragen am stärksten bevorzugt 1 : 1 : 1.

[0025] In einem Beispiel eines neuen Syntheseverfahrens für einen Metallocenkatalysator wird eine ionisierende ionische Verbindung, wie Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat mit einem neutralen Methylderivat eines Metallocens der allgemeinen Formel Cp_2MR_p gemischt, wodurch die folgende Reaktion durchgeführt wird:



worin Cp ein Cyclopentadienyl oder substituiertes Cyclopentadienyl ist, M Titan, Zirkonium oder Hafnium ist, R ein Kohlenwasserstoffrest ist, p die Gruppe 1 bis 4 bedeutet, C* ein Carbonium, Oxonium oder Sulfonium Kation ist, A* ein Anion ist, das nicht oder nur locker mit dem Kation des Metallocens koordiniert ist und $[C^*][A^*]$ ein ionisierendes Mittel ist, das kein aktives Proton enthält. Jedes Cp kann gleich oder verschieden sein. Jedes R kann gleich oder verschieden sein.

[0026] R ist vorzugsweise ein Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen und ist am meisten bevorzugt Methyl. Cp_2MR_p ist vorzugsweise Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)hafniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl oder Isopropyliden(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl und am meisten bevorzugt Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl. Jeder Reaktand wird in ein Lösungsmittel gebracht, das mit dem Metallocenkation nicht oder nur locker koordiniert ist, wie Methylchlorid oder Toluol. Das bevorzugte Lösungsmittel ist Toluol.

[0027] Die beiden separat in demselben Lösungsmittel gelösten Reaktanden werden bei Raumtemperatur zusammengemischt. Die ionisierende Verbindung ionisiert das Metallocen und es wird ein Ionenpaar gebildet, in dem das Metallocenkation als ein Katalysator wirkt. Nach Mischen wird das Gemisch unter Bedingungen zu Durchführung einer Polymerisation zu einem Olefin gegeben. Das Olefin ist vorzugsweise Propylen. Dieses Verfahren wird durch die Patentanmeldung Serielle Nr. ... (Referenz Aktenzeichen des Anwalts COS574) geschützt, die hierdurch unter Bezugnahme in diese Anmeldung aufgenommen wird.

[0028] In einem anderen Beispiel eines Syntheseverfahrens für einen Katalysator wird ein neutrales Derivat eines Metallocens wie eine Cyclopentadienylmetallverbindung mit einer Tetraphenylboratmetallverbindung kombiniert. Die neutrale Metallocenverbindung weist die allgemeine Formel $Cp_2MR''_2$ oder $Cp_2MR''X$ auf, wobei Cp ein Cyclopentadienyl oder substituiertes Cyclopentadienyl ist, M Titan, Zirkonium oder Hafnium ist, X ein Halogen ist und R'' ein Alkyl ist. Ein R⁻ wird von dem Metallocen durch das Metall der Tetraphenylboratmetallverbindung abgezogen, was ein Ionenpaar der allgemeinen Formel $[Cp_2MR'']^+[BPh_4]^-$ ergibt, worin BPh_4 ein Tetraphenylboratanion ist.

[0029] Ein Aluminiumalkyl wird mit einem Olefin gemischt und auf die Reaktionstemperatur gebracht. Das Aluminiumalkyl weist die allgemeine Formel AlR_3 auf, wobei R ein Halogen, Sauerstoff, Hydrid, Alkyl, Alkoxy oder Aryl ist, wobei jedes R gleich oder verschieden ist und mindestens ein R ein Alkyl ist. Das Aluminiumalkyl ist vorzugsweise Trimethylaluminium (TMA) oder Triethylaluminium (TEAL) und ist am stärksten bevorzugt Triethylaluminium. Das Olefin ist irgendein Olefin, aber ist vorzugsweise Propylen oder Ethylen und ist am

stärksten bevorzugt Propylen. Das Gemisch von Aluminiumalkyl und Olefin wird mit einem Metallocenkatalysator in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann durch irgendein bekanntes Verfahren, einschließlich der vorstehend beschriebenen, aber nicht nur durch diese, hergestellt werden.

[0030] Das Katalysatorsystem ist ein ionischer Metallocenkatalysator der allgemeinen Formel:



worin $[\text{Cp}_2\text{MR}^{\#}_{p-1}]^+$ ein Metallocenkation ist, worin Cp ein Cyclopentadienyl oder substituiertes Cyclopentadienyl ist, jedes Cp gleich oder verschieden ist,

$\text{R}^{\#}$ ein Kohlenwasserstoffrest ist, jedes $\text{R}^{\#}$ gleich oder verschieden ist,

p von 1 bis 4 beträgt und $[\text{A}]^-$ ein Anion ist. $\text{R}^{\#}$ ist vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest, wie ein Alkyl, ein Aryl, ein Alkenyl, ein Alkylaryl oder ein Arylalkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen und ist am stärksten bevorzugt ein Alkyl oder ein Alkoxy mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Aryl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen. M ist Titan, Zirkonium und Hafnium und ist am stärksten bevorzugt Zirkonium oder Hafnium. Das Metallocenkation ist vorzugsweise ein Kation von Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)hafniumdimethyl und Isopropyliden(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl und ist am stärksten bevorzugt Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl. Das Anion ist vorzugsweise Tetrakis(pentafluorphenyl)borat. Das Aluminium ist wie vorstehend beschrieben und ist am stärksten bevorzugt TMA oder TEAL und ist am stärksten bevorzugt TEAL.

[0031] Die folgenden Systeme aus Metallocen-ionisierendem Mittel wurden mit und ohne Zugabe eines Aluminiumalkyls bewertet:

1. $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$
2. $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$
3. $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$ (gehört nicht zu der beanspruchten Erfindung)
4. $\text{iPr}(\text{Cp-1-Flu})\text{ZrMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$
5. $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$
6. $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$ (gehört nicht zu der beanspruchten Erfindung)

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ ist Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl,

$\text{iPr}(\text{Cp-1-Flu})\text{ZrMe}_2$ ist Isopropyliden(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl,

$\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ ist Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl,

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$ ist Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat,

$[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$ ist N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat.

[0032] Nachdem die Erfindung im allgemeinen beschrieben worden ist, werden die folgenden Beispiele als spezielle Ausführungsformen der Erfindung angegeben und sollen ihre Durchführung und Vorteile angeben. Es ist klar, daß die Beispiele nur zur Erläuterung angegeben werden und die Beschreibung oder die folgenden Ansprüche in keiner Weise beschränken sollen.

GRUPPE 1

BEISPIEL I

[0033] 100 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat wurden in 10 ml Toluol gelöst. 60 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ wurden in 10 ml Toluol gelöst. Die beiden Lösungen wurden 5 Minuten lang bei Raumtemperatur zusammengemischt.

[0034] Die Reaktortemperatur wurde auf 50°C eingestellt und ein Liter Propylen wurde in den Reaktor gepumpt. Das Katalysatorgemisch wurde in eine an jedem Ende mit Kugelhahnen ausgerüstete 40 ml Bombe aus rostfreiem Stahl gegeben. 400 ml Propylen wurden durch die Bombe in den Reaktor gepumpt. Die Reaktortemperatur wurde bei 50°C gehalten und der Inhalt des Reaktors 60 Minuten lang gerührt. Am Ende der Polymerisation wird der Reaktor gekühlt und das nicht umgesetzte Propylen aus dem Reaktor abgelassen.

[0035] Das Reaktionsprodukt wurde unter Vakuum bei etwa 40°C 12 Stunden lang getrocknet. Das Polymer wurde dann gewogen und sein Schmelzpunkt analysiert. Der Schmelzpunkt wurde aus Differentialscanningcalorimetrie (DSC) abgeleitet. Die Resultate werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL II

[0036] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei der Inhalt des Reaktors 30 Minuten lang gerührt wurde. Die Resultate werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL III

[0037] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei die Solltemperatur des Reaktors auf 70°C eingestellt wurde. Die Resultate werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL IV

[0038] 0,32 mmol Trimethylaluminium (TMA) wurden in 5 ml Toluol gelöst und unter einem Überdruck von 5 psi Stickstoff in einen 2 Liter Zipperclave Reaktor gegeben. Die Reaktortemperatur wurde auf 70°C eingestellt und ein Liter Propylen in den Reaktor gepumpt. Das Gemisch wurde 10 Minuten lang bei 1200 Upm gerührt.

[0039] 100 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat wurden in 10 ml Toluol gelöst. 60 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ wurden in 10 ml Toluol gelöst. Die beiden Lösungen wurden 5 Minuten lang bei Raumtemperatur zusammengemischt.

[0040] Das Katalysatormischung wurde in eine mit Kugelhähnen an jedem Ende ausgerüstete 40 ml Bombe aus rostfreiem Stahl gegeben. 400 ml Propylen wurden durch die Bombe in den Reaktor gepumpt. Die Reaktortemperatur blieb bei 70°C und der Inhalt des Reaktors wurde 60 Minuten lang gerührt. Am Ende der Polymerisation wird der Reaktor gekühlt und das nicht umgesetzte Propylen aus dem Reaktor abgelassen.

[0041] Das Reaktionsprodukt wurde unter Vakuum bei etwa 40°C 12 Stunden lang getrocknet. Das Polymer wurde dann gewogen und der Schmelzpunkt analysiert. Der Schmelzpunkt wurde aus Differentialscanningcalorimetrie (DSC) abgeleitet. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL V

[0042] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,33 mmol Triethylaluminium (TEAL) verwendet wurden und der Inhalt des Reaktors 10 Minuten lang gerührt wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL VI

[0043] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,33 mmol Triethylaluminium (TEAL), 50 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 30 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 5 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL VII

[0044] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,33 mmol Triethylaluminium (TEAL), 16 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 10 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 10 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL VIII

[0045] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,66 mmol Triethylaluminium (TEAL), 8 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 60 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL IX

[0046] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,66 mmol Triethylaluminium (TEAL), 8 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 1,25 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 60 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL X

[0047] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,66 mmol Triethylaluminium (TEAL), 8 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 30 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XI

[0048] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,66 mmol Triethylaluminium (TEAL), 8 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 40 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XII

[0049] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,33 mmol Triethylaluminium (TEAL), 8 mg Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 30 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XIII

[0050] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂, 8 mg [Ph₃C][BPh*₄], 0,66 mmol Triethylaluminium bei einer Laufzeit von 30 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XIV

[0051] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂, 8 mg [Ph₃C][BPh*₄], 0,66 mmol Triethylaluminium bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XV

[0052] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂, 4 mg [Ph₃C][BPh*₄], 0,66 mmol TEAL bei einer Laufzeit von 30 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XVI

[0053] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂, 4 mg [Ph₃C][BPh*₄], 0,99 mmol TEAL bei einer Laufzeit von 30 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XVII

[0054] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂, 24 mg [Ph₃C][BPh*₄], 0,66 mmol TEAL bei einer Laufzeit von 30 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XVIII

[0055] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg Et(Ind)₂ZrMe₂, 24 mg [Ph₃C][BPh*₄], 2,00 mmol TEAL bei einer Laufzeit von 30 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

GRUPPE 2

BEISPIEL XIX

[0056] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 20 mg Et(Ind)₂HfMe₂, 80 mg [Ph₃C][BPh*₄], 0,42 mmol Trimethylaluminium bei einer Laufzeit von 30 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

GRUPPE 3: (gehört nicht zu der beanspruchten Erfindung)

BEISPIEL XX

[0057] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 2,5 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$, 7 mg $[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$ bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XXI

[0058] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$, 7,0 mg $[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$, 0,66 mmol Triethylaluminium bei einer Laufzeit von 5 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XXII

[0059] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,66 mmol Triethylaluminium (TEAL), 7,0 mg N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 2,5 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 25 Minuten lang gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XXIII

[0060] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,66 mmol Triethylaluminium (TEAL), 3,5 mg N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat und 1,25 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ verwendet wurden. Der Inhalt des Reaktors wurde 30 Minuten gerührt. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XXIV

[0061] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 1,25 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$, 3,5 mg $[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$, 0,66 mmol Triethylaluminium bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

BEISPIEL XXV

[0062] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,625 mg $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$, 1,75 mg $[\text{Me}_2\text{PhN}][\text{BPh}^*_4]$, 0,66 mmol Triethylaluminium bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Gruppe 4

Beispiel XXVI

[0063] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 40 mg $\text{iPr}(\text{Cp-1-Flu})\text{ZrMe}_2$, 60 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$ bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXVII

[0064] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 60 mg $\text{iPr}(\text{Cp-1-Flu})\text{ZrMe}_2$, 100 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$ bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXVIII

[0065] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 60 mg $\text{iPr}(\text{Cp-1-Flu})\text{ZrMe}_2$, 100 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$, 0,16 mmol Trimethylaluminium bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXIX

[0066] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 0,48 mmol Trimethylaluminium (TMA), 100 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BPh}^*_4]$ und 60 mg $\text{iPr}(\text{Cp-1-Flu})\text{ZrMe}_2$ bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXX

[0067] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 20 mg $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$, 60 mg $[Ph_3C][BPh^*_4]$, 0,16 mmol Trimethylaluminium bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Gruppe 5

Beispiel XXXI

[0068] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 15 mg $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$, 30 mg $[Ph_3C][BPh^*_4]$ bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel XXXII

[0069] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 20 mg $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$, 40 mg $[Ph_3C][BPh^*_4]$ bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXXIII

[0070] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 20 mg $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$, 40 mg $[Ph_3C][BPh^*_4]$ bei einer Laufzeit von 5 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXXIV

[0071] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$, 8 mg $[Ph_3C][BPh^*_4]$, 0,66 mmol TEAL bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Gruppe 6: (gehört nicht zu der beanspruchten Erfindung)

Beispiel XXXV

[0072] Das Verfahren von Beispiel I wurde wiederholt, wobei 50 mg $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$, 40 mg $[Me_2PhN][BPh^*_4]$ bei einer Laufzeit von 120 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Beispiel XXXVI

[0073] Das Verfahren von Beispiel II wurde wiederholt, wobei 2,5 mg $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$, 9,2 mg $[Me_2PhN][BPh^*_4]$, 0,66 mmol TEAL bei einer Laufzeit von 60 Minuten verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

[0074] Die nachfolgenden Ergebnisse stammen aus den vorstehend beschriebenen experimentellen Läufen unter Verwendung der vorliegenden Erfindung.

Tabelle I

Lauf #	Katalysator umol (mg)	Ionisierungsmittel umol (mg)	Al-Alkyl mmol	Laufzeit min.
	Et (Ind) ₂ ZrMe ₂	[Ph ₃ C][BPh* ₄]		
1	159(60)	109(100)	0	60
2	159(60)	109(100)	0	30
3	159(60)	109(100)	0	60
4	159(60)	109(100)	TMA 0.32	60
5	159(60)	109(100)	TEAl 0.33	10
6	80(30)	54(50)	0.33	5
7	26.5(10)	17.3(16)	0.33	10
8	6.63(2.5)	8.64(8)	0.66	60
9	3.36(1.25)	8.64(8)	0.66	60
10	6.63(2.5)	8.64(8)	0.66	30
11	6.63(2.5)	8.64(8)	0.66	40
12	13.3(5)	8.6(8)	0.33	30
13	13.3(5)	8.64(8)	0.66	30
14	6.63(2.5)	8.64(8)	0.66	60
15	6.63(2.5)	4.3(4)	0.66	30
16	6.63(2.5)	4.3(4)	0.99	30
17	6.63(2.5)	26(24)	0.66	30
18	6.63(2.5)	26(24)	2.00	30
	Et (Ind) ₂ HfMe ₂	[Ph ₃ C][BPh* ₄]		
19	53(20)	85(80)	TMA 0.42	30
	Et (Ind) ₂ ZrMe ₂	[Me ₂ PhN][BPh* ₄]		
20	6.6(2.5)	8.7(7.0)	0	60
21	6.6(2.5)	8.7(7.0)	TEAl 0.66	5
22	6.6(2.5)	8.7(7.0)	0.66	25
23	3.3(1.25)	4.35(3.5)	0.66	30
24	3.3(1.25)	4.35(3.5)	0.66	60
25	1.65(.0625)	2.175(1.75)	0.66	60
	iPr(Cp-1-Flu)ZrMe ₂	[Ph ₃ C][BPh* ₄]		
26	102(40)	65(60)	0	60
27	154(60)	109(100)	0	60
28	154(60)	109(100)	TMA 0.16	60
29	154(60)	109(100)	0.48	60
30	51(20)	65(60)	0.16	60
	Et(H ₄ Ind) ₂ ZrMe ₂	[Ph ₃ C][BPh* ₄]		
31	40(15)	33(30)	0	60
32	53(20)	44(40)	0	60
33	80(30)	67(60)	0	5
34	7(2.5)	8.8(8.0)	TEAl 0.66	60
	Et(H ₄ Ind) ₂ ZrMe ₂	[Me ₂ PhN][BPh* ₄]		
35	133(50)	44(40)	0	120
36	7(2.5)	10(9.2)	TEAl 0.66	60

Lauf #	Polymerisations- temp (°C)	Ausbeute (gms)	Schmelz - temp (°C)
1	50	19	137
2	50	11	125
3	70	8	126
4	70	270	124
5	70*	340	126
6	70*	432	Kein Schmelzen
7	70*	260	118
8	70	319	129
9	70	89	132
10	70	117	
11	70*	377	131
12	70	22	132
13	70	51	131
14	70*	357	127
15	70	9	132
16	70	11	134
17	70	149	131
18	70	62	130
19	70	51	131
20	70	-	-
21	70*	106	125
22	70*	405	127
23	70*	434	127
24	70	385	131
25	70	253	131
26	80	2	-
27	70	51	-
28	70*	284	116
29	70*	268	117
30	70*	156	116
31	50	2	142
32	50	35	138
33	120	70	127
34	70	154	115
35	50	50	133
36	70	116	116

* Exotherm; Die Reaktionstemperatur nahm um mehr als 10°C zu.

[0075] Mit dem in dieser Erfindung beschriebenen Verfahren werden Kationen hergestellt, die als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation verwendet werden. Durch das Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren gemäß dieser Erfindung werden Katalysatoren hergestellt, die eine hohe Aktivität aufweisen und werden die Nebenprodukte reduziert, die die Katalysatoraktivität hemmen können. Durch diese neue Synthese werden auch die in den Lösungsmitteln gefundenen Katalysatorgifte reduziert, die die Katalysatoraktivität hemmen können.

[0076] Es wurde gefunden, daß die Zugabe von Aluminiumalkyl zu ionischen Metallocenkatalysatorsystemen reproduzierbare, kontrollierbare hochwirksame Polymerisationen ergibt. Die Zugabe eines Alkylaluminiums stellt ein Abfangmittel für Katalysatorgifte bereit. Die Menge des zugegebenen Aluminiumalkyls ist relativ gering und Aluminiumalkyle sind relativ billig. Die Metallocenkation/Aluminiumalkylkombination ergibt ein besseres Katalysatorsystem als die Kationen allein und ergibt konsistent hohe Aktivitäten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, umfassend:

- a) Mischen eines Aluminiumalkyls mit einem Olefin;
 - b) Herstellen eines Metallocenkatalysators;
 - c) Mischen des Katalysators mit dem Aluminiumalkyl-Olefingemisch;
- wobei das Aluminiumalkyl die allgemeine Formel AlR'_3 aufweist, worin R' ein Alkyl von bis zu sechs Kohlenstoffatomen ist;
- wobei der Metallocenkatalysator ein Ionenpaar ist, das aus einer neutralen Metallocenverbindung und einer

ionisierenden ionischen Verbindung gebildet worden ist und ein Metallocenkation und ein Anion aus der ionisierenden ionischen Verbindung enthält;
wobei die ionisierende ionische Verbindung kein aktives Proton enthält und die allgemeine Formel $[C][A]$ hat, wobei $[C]$ ein Carbonium-, Oxonium- oder Sulfoniumkation enthält und das Anion $[A]$ mit dem Metallocenkation nicht koordiniert ist oder nur locker koordiniert ist; und
wobei das neutrale Metallocen die allgemeine Formel



aufweist, wobei Cp eine Cyclopentadienyl- oder eine substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, wobei jedes Cp gleich oder verschieden ist, R^* ein Kohlenwasserstoffrest ist, wobei R^* gleich oder verschieden ist, M Titanium, Zirkonium oder Hafnium ist, p 1 bis 4 ist, ausschließlich des Verfahrens, worin
(i) das Aluminiumalkyl Trimethylaluminium ist; und
(ii) das Olefin Propylen ist; und
(iii) die neutrale Metallocenverbindung Isopropyliden (Cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl ist; und
(iv) die ionische ionisierende Verbindung Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei R' ein Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkylaryl- oder Arylalkylradikal von bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Molverhältnis für Metallocen : ionisierender Verbindung : Aluminiumalkyl sich von 0,5 : 1 : 0,5 bis auf 5 : 1 : 350 beläuft.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei das Molverhältnis für Metallocen : ionisierender Verbindung : Aluminiumalkyl sich von 0,625 : 1 : 1,5 bis auf 1,5 : 1 : 77 beläuft.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das Molverhältnis für Metallocen : ionisierender Verbindung : Aluminiumalkyl 1 : 1 : 1 ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Aluminiumalkyl aus der aus Triethylaluminium und Trimethylaluminium bestehenden Gruppe gewählt ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das Aluminiumalkyl Triethylaluminium ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Olefin Propylen ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei M aus der aus Zirkonium und Hafnium bestehenden Gruppe gewählt ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das neutrale Metallocen aus der aus Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)hafniumdimethyl und Isopropyliden(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl bestehenden Gruppe gewählt ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die ionische ionisierende Verbindung Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysator durch die folgenden Schritte hergestellt wird, umfassend:

- a) Mischen einer ionisierenden ionischen Verbindung mit einem neutralen Metallocen; und
 - b) Zulassen von Kontakt zwischen der ionisierenden ionischen Verbindung und dem neutralen Metallocen, um ein Ionenpaar herzustellen, bei dem das Metallocenkation als Katalysator wirkt;
- wobei das neutrale Metallocen die allgemeine Formel



aufweist, wobei Cp eine Cyclopentadienyl- oder eine substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, wobei jedes Cp gleich oder verschieden ist, R^* ein Hydrocarbylradikal ist, wobei R^* gleich oder verschieden ist, M Titanium, Zirkonium oder Hafnium ist, p 1 bis 4 ist,
wobei die ionisierende ionische Verbindung kein aktives Proton enthält und ein Carbonium-, Oxonium- oder Sulfo-

niumkation enthält; und

wobei das Anion der ionisierenden ionischen Verbindung mit dem Metallocenkation nicht koordiniert oder nur locker koordiniert ist und mit dem Metallocenkation chemisch nicht reagiert.

13. Ein Katalysatorsystem, umfassend:

a) einen Metallocenkatalysator, und

b) ein Aluminiumalkyl,

wobei das Aluminiumalkyl die allgemeine Formel AlR'_3 aufweist, wobei R' ein Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist,

wobei der Metallocenkatalysator ein Ionenpaar mit der allgemeinen Formel



ist, wobei $[\text{Cp}_2\text{MR}^*_{p-1}]^+$ ein Metallocenkation ist, wobei Cp eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, wobei jedes Cp gleich oder verschieden ist, R* ein Kohlenwasserstoffrest ist, wobei R* gleich oder verschieden ist, M Titanium, Zirkonium oder Hafnium ist, p 1 bis 4 ist,

wobei das Metallocen ein aus einer neutralen Metallocenverbindung und einer ionisierenden ionischen Verbindung gebildetes Ionenpaar ist, wobei besagtes Ionenpaar ein Metallocenkation und ein Anion aus der ionisierenden Verbindung umfasst;

wobei die ionisierende ionische Verbindung kein aktives Proton enthält und die Formel $[\text{C}][\text{A}]$ aufweist, wobei C ein Carbonium-, Oxonium- oder Sulfoniumkation enthält und wobei das Anion mit dem Metallocenkation nicht koordiniert ist oder locker koordiniert ist;

ausschließlich des Katalysatorsystems, wobei

(i) das Aluminiumalkyl Trimethylaluminium ist; und

(ii) die neutrale Metallocenverbindung Isopropyliden(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl ist; und

(iii) die ionische ionisierende Verbindung Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boronat ist.

14. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 13, wobei R* ein Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkylaryl- oder Arylalkylradikal von bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist.

15. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 13, wobei R* ein Alkyl mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen oder ein Aryl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist.

16. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 13, wobei das Aluminiumalkyl aus der aus Triethylaluminium und Trimethylaluminium bestehenden Gruppe gewählt ist.

17. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 16, wobei das Aluminiumalkyl Triethylaluminium ist.

18. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 13, wobei das neutrale Metallocen aus der aus Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)hafniumdimethyl und Isopropyliden(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdimethyl bestehenden Gruppe gewählt ist.

19. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 13, wobei das Anion ein Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanion ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen