



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 405 834 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1710/97

(51) Int.C1.⁶ : C07F 17/00
C08F 4/80, 4/642

(22) Anmelddatum: 9.10.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1999

(45) Ausgabedatum: 25.11.1999

(56) Entgegenhaltungen:

AT 401520B EP 754698A2 EP 745606A2 EP 659757A1

(73) Patentinhaber:

BOREALIS AG
A-2323 SCHWECHAT-MANNSWÖRTH, NIEDERÖSTERREICH (AT)

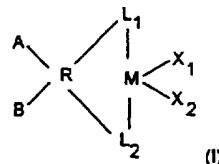
(72) Erfinder:

SCHOTTENBERGER HERWIG DR.
PATSCHE, TIROL (AT).
WARTUSCH INGO MAG.
TELFIS IM STUBAI, TIROL (AT).
ERNST EBERHARD DR.
KATSENDORF, OBERÖSTERREICH (AT).
REUSSNER JENS DR.
GRAMASTETTEN, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) METALLOCENE MIT FERROCENYL-SUBSTITUIERTEN BRÜCKEN UND DEREN EINSATZ FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION

(57) Metallocene der Formel (I)

worin M ein Metall aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta oder ein Element aus der Gruppe der Lanthaniden ist, X₁ und X₂ eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl- oder Arylalkenylgruppe und L₁ und L₂ einen Kohlenwasserstoff bedeuten, der mit M eine Sandwichstruktur bilden kann. R steht für C, Si, Ge oder Sn, A und B für ferrocenyl-substituierte Reste, bzw. B gegebenenfalls für einen Rest X₁ oder X₂. Die Metallocene werden vorzugsweise als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen eingesetzt.



B
405 834
AT

Die Erfindung betrifft neue Metallocene und deren Einsatz als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation.

Metallocene der Metalle der IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sind hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen. Die resultierenden Polyolefine besitzen neue Eigenschaftskombinationen und ergänzen das Produktspektrum der bisher mit bekannten konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Polyolefine.

Es ist bekannt, daß Katalysatoren auf der Basis unverbrückter, substituierter und unsubstituierter Biscyclopentadienyl-Metallocene im Zusammenwirken mit Aluminoxanen als Cokatalysator für die Herstellung von Polyethylen und Ethylen/ α -Olefin-Copolymere genutzt werden können (EP 128 046 B).

Des Weiteren ist bekannt, daß mit verbrückten, chiralen Metallocenen stereoreguläre Polyolefine darstellbar sind. Für eine Verbrückung der Ligandensysteme werden hauptsächlich Dimethylsilandiyl-Gruppen (EP 485 825 A), Methyl-phenylsilandiyl-Gruppen (EP 376 154 A), Ethylen-Gruppen (Brintzinger et al., J. Organomet. Chem., 288 (1985) 63-67) und Isopropyliden Brücken (EP 351 391 A) verwendet. In Abhängigkeit vom Ligandentyp und den Substituenten können isotaktische, syndiotaktische, hemisotaktische, stereoblockartige und ataktische Homo- und Copolymeren mit aliphatischen oder cyclischen Strukturen dargestellt werden. Als Liganden werden bevorzugt substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienyl-Einheiten (EP 316 155 A), substituierte und unsubstituierte Indenyl-Einheiten (Hoechst EP 485 823 A) sowie substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienyl-Einheiten in Kombination mit unsubstituierten Fluorenyl-Gruppen (EP 351 391 A) eingesetzt.

Ebenso bekannt ist, daß zur Polymerisation von Olefinen auch verbrückte Metallocene mit einem Cyclopentadienyl-System und einem Heteroatomliganden ("constrained geometry catalyst") eingesetzt werden können (US 5 096 867 A).

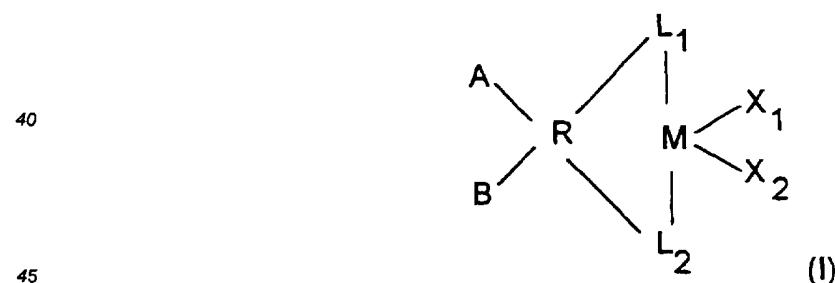
Von diesen verschiedenen Metallocentypen erlangten die verbrückten, chiralen, substituierten Bisindenylsysteme eine besondere Bedeutung. So konnte nachgewiesen werden, daß die Art der Substituenten und die Stellung der Substituenten am Liganden des Metallocens einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktivität des Katalysatorsystems und den stereoregulären Aufbau der erhaltenen Polyolefine ausübt.

Für eine gezielte Beeinflussung der Polyolefineigenschaften über die Struktur der Metallocene ist außerdem eine genaue Abstimmung der Effekte von Liganden und Brücke wünschenswert.

Es bestand somit die Aufgabe, weitere Strukturvarianten von verbrückten Metallocenen als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen zu finden, die Polyolefine, insbesondere Polypropylene mit höheren Molmassen bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung liefern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß ferrocenyl-substituierte, silandiylverbrückte Metallocensysteme geeignete Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen und besonders von Polypropylenen mit abgestuften Eigenschaften sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Metallocene der Formel I



worin M ein Metall aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta oder ein Element aus der Gruppe der Lanthaniden ist,

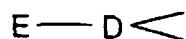
50 X₁ und X₂ gleich oder verschieden sind und eine C₁ - C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁ - C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆ - C₁₀-Arylgruppe, eine C₆ - C₁₀- Aryloxygruppe, eine C₂ - C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇ - C₂₀- Arylalkylgruppe, eine C₇ - C₂₀- Alkylarylgruppe, eine C₈ - C₂₀- Arylalkenylgruppe, Wasserstoff oder ein Halogenatom bedeuten,

L₁ und L₂

55 a) gleich oder verschieden sind und einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl- Einheit bedeuten, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann, oder

b) L_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl-Einheit bedeutet, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann und L_2 ein Amido-, Phosphido- oder Arsenidorest der Formel

5



ist, in der D Stickstoff, Phosphor oder Arsen bedeuten und E die Bedeutung von X_1 und X_2 hat,
R Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist,
A und B gleich oder verschieden sind und ferrocenyl-substituierte Reste der Formel

15



sind, in der R' eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe oder eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenylgruppe bedeutet, wobei B auch die Bedeutung von X_1 oder X_2 haben kann.

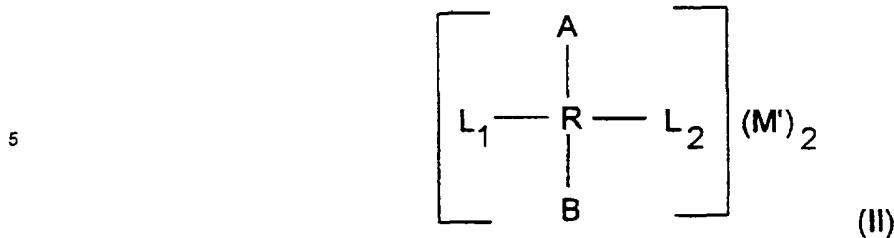
Bevorzugt als Reste A und B sind Ferrocenyl-alkyl-Reste, besonders bevorzugt sind Ferrocenyl-ethyl-Reste.

Als Liganden L_1 und/oder L_2 sind substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylreste bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Cyclopentadienyl-, Tetramethylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4,5-benzoindenyl-, 2-Methyl-4-aryl-indenyl-, Fluorenyl-Einheiten sowie ferrocen- und ruthenocensubstituierte Einheiten, wie sie beispielsweise in der EP 673946 A beschrieben sind.

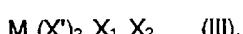
Gemäß Erfindung sind die folgenden Metallocene besonders bevorzugt:

Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid,
30 Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
35 Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-difluorenyl-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-(fluorenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid,
40 Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
45 Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-difluorenyl-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-(fluorenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid und
Methyl(ferrocenyl-ethyl)silandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Metallocene I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel II

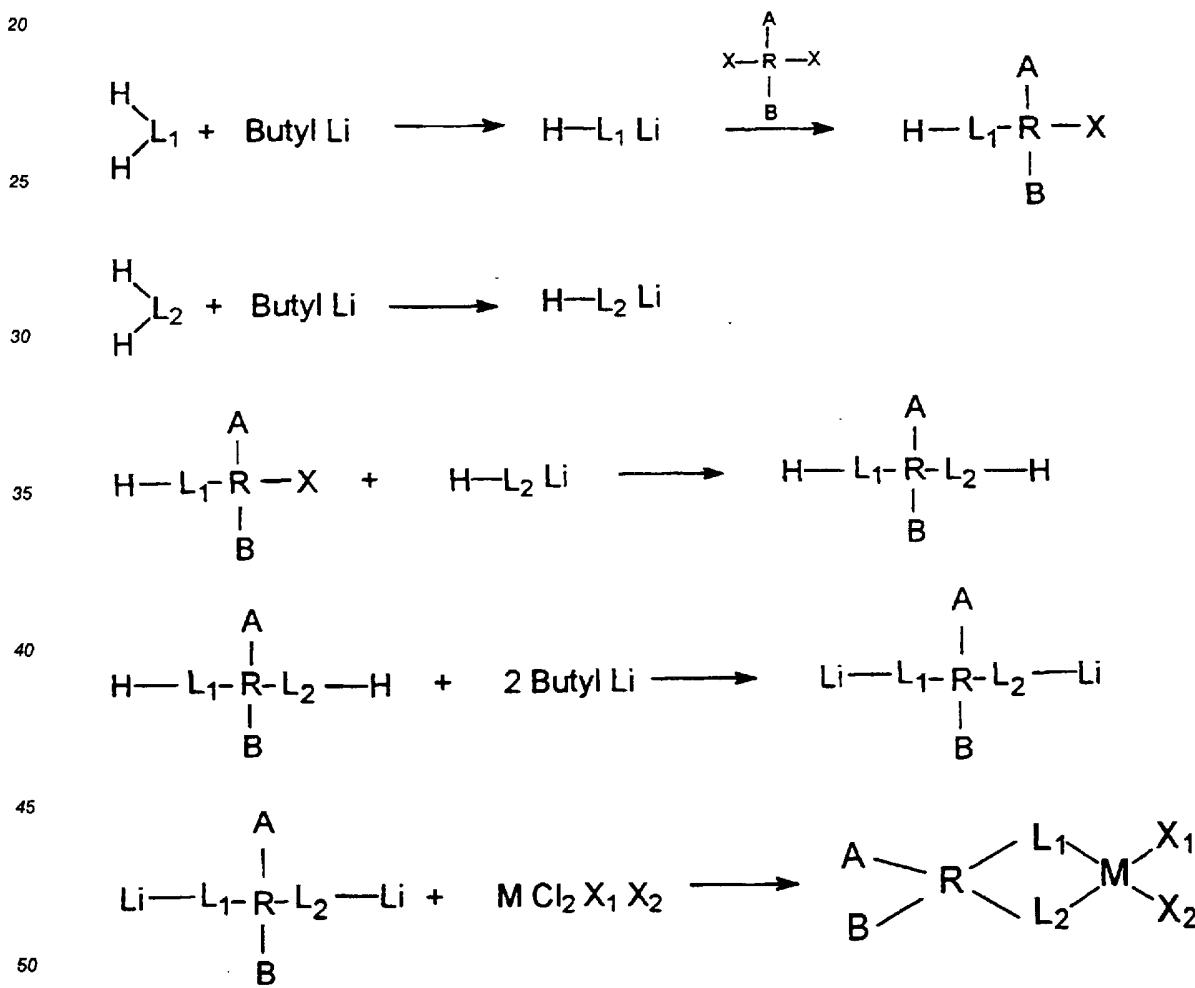


10 worin L_1 , L_2 , A , B und R die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und M' ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



15 worin M , X_1 und X_2 die in Formel I genannte Bedeutung besitzen und X' ein Halogenatom, bevorzugt Chlor bedeutet, umsetzt.

Die Metallocene I können beispielsweise nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



50 $X = F; Cl; Br; J$

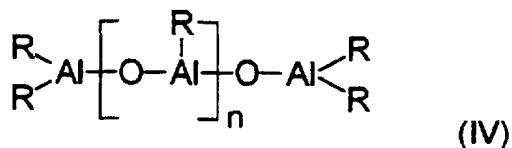
X_1, X_2, L_1 und L_2 haben die oben genannte Bedeutung.

55 Im Falle der unsymmetrischen Metallocene können als Liganden L_2 zusätzlich verschieden substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl- oder Amido-, Phosphido- und Arsenido-Reste verwendet werden, wobei die Substituenten dieser Liganden die Bedeutung von X_1 und X_2 besitzen oder aber ferrocenyl bzw. ruthenocenylsubstituiert bzw. -anneliert sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocene als Polymerisationskatalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen, sowie ein Olefinpolymerisationsverfahren, bei dem die erfindungsgemäßen Metallocene als Katalysatoren eingesetzt werden.

Bevorzugt wird bei der Olefinpolymerisation ein Cokatalysator, beispielsweise ein Aluminoxan der 5 Formel IV für den linearen Typ:

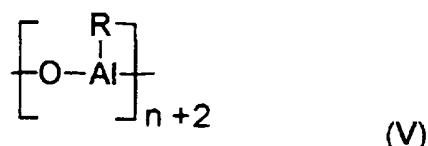
10



und / oder der Formel V:

15

20



für den cyclischen Typ eingesetzt, wobei in den Formeln IV und V die Reste gleich oder verschieden sein können und eine C₁-C₆-Alkylgruppe bedeuten und n eine ganze Zahl von 1 - 50. Bevorzugt sind die Reste 25 gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt ist Methyl. Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Umsetzung von Aluminiumalkylen mit kristallwasserhaltigem Aluminiumsulfat (EP 302424 A). In der vorliegenden Erfindung wird handelsübliches MAO (Methylaluminoxan, Fa. Witco, BRD) verwendet.

Es ist auch möglich, das Metallocen der Formel I vor der Verwendung in der Polymerisationsreaktion mit 30 einem Aluminoxan der Formel IV und/oder V zu mischen. Das Mischen wird bevorzugt in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst und anschließend mit der Aluminoxanlösung vermischt. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von 5-30 Ma.-% bezogen auf die 35 Gesamtlösung. Das Metallocen wird vorzugsweise in einer Menge von 10⁻⁴ - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Mischzeit beträgt etwa 5 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet üblicherweise bei einer Temperatur von -10 bis +70 °C, insbesondere bei 10 bis 40 °C.

Das Metallocen kann auch auf einen Träger aufgebracht werden. Geeignete Träger sind beispielsweise 40 die anorganischen Oxide der Metalle der II - IV Hauptgruppe des Periodensystems. Besonders bevorzugt werden Katalysatorträger gemäß EP 685 494 A und EP 787 746 A.

Die Polymerisation kann in Lösungs-, Suspensions- oder Gasphasenverfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur von -10 bis +200 °C, vorzugsweise +20 bis +80 °C durchgeführt werden. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel R^a-CH=CH-R^b. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispielsweise werden solche Olefine wie Ethylen, Propylen, 1 -Buten 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Cyclopenten, Norbornen oder Norbornadien polymerisiert oder copolymerisiert. Insbesondere werden Ethylen, Propylen und 1 - Buten polymerisiert oder copolymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck der Polymerisation 50 beträgt 0,5 - 150 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem Druckbereich von 1 - 40 bar.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung der Monomeren in Gegenwart des Metallocenkatalysatorsystems bei einem Molverhältnis von Aluminium der oligomeren Alumoxanverbindung zum Übergangsmetall der Metallocenverbindung von 10⁶ : 1 bis 10¹ : 1, bevorzugt 10⁴ : 1 bis 10² : 1 durchzuführen.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein 55 inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise können aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan oder Cyclohexan verwendet werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Bei der Copolymerisation von Ethylen mit Propylen wird erfindungsgemäß in flüssigem Propylen oder in

Hexan als Suspensionsmittel polymerisiert. Vorzugsweise wird bei der Polymerisation in flüssigem Propylen das Ethylen in der Menge zugeführt, daß sich über der Flüssigphase ein Partialdruckverhältnis P_{C_2}/P_{C_3} von größer als 0,5, insbesondere größer als 1,0 einstellt (P_{C_2} = Partialdruck des Ethylen in der Gasphase über der Suspension; P_{C_3} = Partialdruck des Propylen in der Gasphase über der Suspension). Bei der Copolymerisation in Hexan als Suspensionsmittel wird ein Ethylen /Propylen-Gasmisch mit einem Propylgehalt von einem bis 50 Mol%, vorzugsweise 5 bis 30 Mol% zugesetzt. Der Gesamtdruck wird während der Polymerisation durch Nachdosierung konstant gehalten. Der Gesamtdruck beträgt 0,5 bis 40 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar.

Die Dauer der Polymerisation beträgt im allgemeinen etwa 10 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 2 Stunden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren erweitern die Palette der polymerisationswirksamen Metallocene zur Darstellung von Polyolefin-Homo- und Copolymeren. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Metallocene dadurch aus, daß sie im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80 °C Polymere und Copolymerne mit hoher Molmasse und enger Molmassenverteilung erzeugen. Bei bekannten analogen Katalysatoren mit dem gleichen Ligandentyp, jedoch mit üblicher Brücke, liegt der Wert für die Molmasse bei 36.000 g/mol, (Chemie in unserer Zeit, 28(1994),4, 197-208).

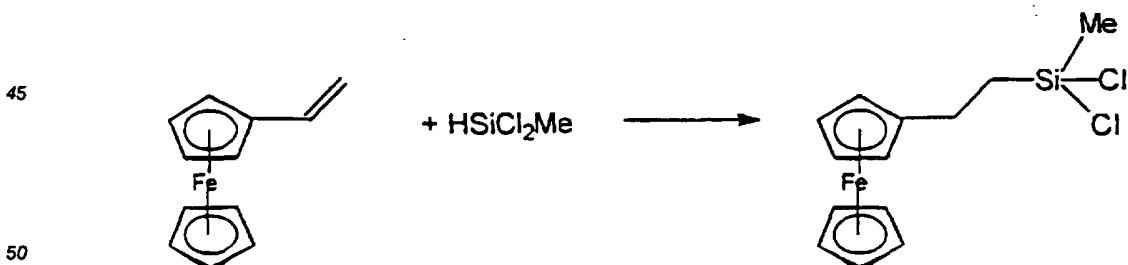
Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

20	M_w	gewichtsmittlere Molmasse in g/mol,
	M_n	zahlenmittlere Molmasse in g/mol,
25	M_w/M_n	Molmassenverteilung, ermittelt durch Gelpermeations-chromatographie,
	MS	Massenspektroskopie
30	$^1\text{H-NMR}$	^1H -Kernresonanzspektroskopie
	$^{13}\text{C-NMR}$	^{13}C -Kernresonanzspektroskopie
		}
		Aufklärung der Katalysatorstruktur

35 BEISPIEL I:

- 1,1' [(2-Ferrocenylethyl)methylsilano]diindenylzirkonium(IV)dichlorid
40 Darstellung von [2-(Dichlor-methylsilyl)ethyl]ferrocen¹
(Dichlor(2-ferrocenylethyl)methylsilan)



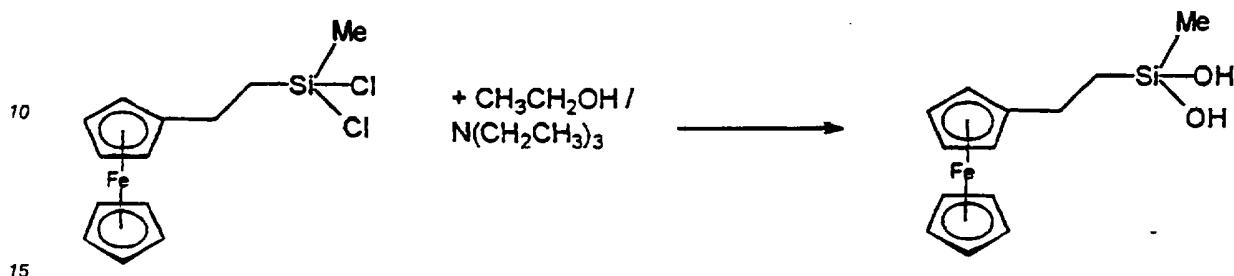
In einem Bombenrohr wurde Vinylferrocen [0,125 g; 0,585 mmol; 1.0 eq] vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen von H_2PtCl_6 (Karstedt-Katalysator)² wurde anschliessend bei -90 °C Dichlormethylsilan [0,135 g; 1,17 mmol; 2,0 eq] zugegeben. Nach dem Auftauen wurde auf 75 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 87

¹ Modifizierte Hydrosilylierung nach Benkeser et.al., J.Org.Chem., Vol 44, No.9 (1979), 1370

² Lösung von 45mg H_2PtCl_6 in 0.9ml Isopropylalkohol (Fluka-Qualität für Spektroskopie)

Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde am Hochvakuum das überschüssige Dichlormethylsilan abgezogen.

5 Derivatisierung von Dichlor(2-ferrocenylethyl)methylsilan zur Strukturaufklärung (a- oder b-Insertion)



Vinylferrocen [0,418 g; 1,97 mmol; 1,0 eq] und Dichlormethylsilan [0,453 g; 3,94 mmol; 2,0 eq] wurden wie oben beschrieben umgesetzt, allerdings betrug die Rührzeit bei 75 °C nur zwei Stunden. Der nach Abziehen des überschüssigen Dichlormethylsilans verbliebene Rückstand wurde in 10 ml Ether_{abs.} aufgenommen und mit einer Mischung von Ethanol_{abs.} [1 ml; 17 mmol] und Triethylamin_{abs.} [2,4 ml; 17 mmol] versetzt. Der sofort entstandene Niederschlag wurde in 25 ml Ether und 25 ml Wasser aufgenommen und extrahiert. Die verbliebene etherische Phase wurde noch viermal mit je 25 ml Wasser, zweimal mit 25 ml halbgesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und einmal mit 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Filtration wurde der Ether abgezogen. Die Produktmischung wurde einer Flashchromatographie unterzogen: stationäre Phase: Kieselgel 60 (Fluka 60738), mobile Phase: Ether/n-Hexan = 1:1; Säulendimensionen: 32 cm x 2,5 cm.

Aufgrund der kurzen Reaktionszeit wurde unumgesetztes Vinylferrocen als Hauptfraktion erhalten (355 mg); eine zweite isolierte Fraktion (57 mg) bildet laut Massenspektrum (2-Ferrocenylethyl)-ethoxymethylsilanol.

Bei der dritten erhaltenen Verbindung (50 mg davon isoliert), handelt es sich um (2-Ferrocenylethyl)-methylsilanol (siehe Formelschema):

¹H NMR (C₆D₆, TMS) δ (ppm): 4.51 (breit, -OH) 4.10 ("t", subst. cp-Ring), 4.08(s, unsubst. cp-Ring), 3.98- ("t", 2H, subst. cp-Ring), 2.57 (m, 2H, cp-CH₂), 1.06 (m, 2H, Si-CH₂), 0.29 (s, 3H, Si-CH₂)

IR (Kbr):3923w, 3188s(breit), 3095s, 2964s, 2917s, 2887s, 2850m, 2362w, 2344w, 2254w, 2053w, 1702s, 1638m, 1470m, 1439m, 1410m, 1395m, 1366w, 1320s, 1260s, 1229m, 1216m, 1164s, 1127s, 1106s, 1044s, 1001s, 845s(breit), 797s, 669s, 644m, 605w, 482s, 418m

MS (EI, 70eV): m/z 290.5 (M +), 289.5 (M + -H), 256.5(M + -2 OH), 223.5 (M + -H, -cp)

Damit ist die b-Insertion zur primär gebildeten Ziel-Zwischenstufe

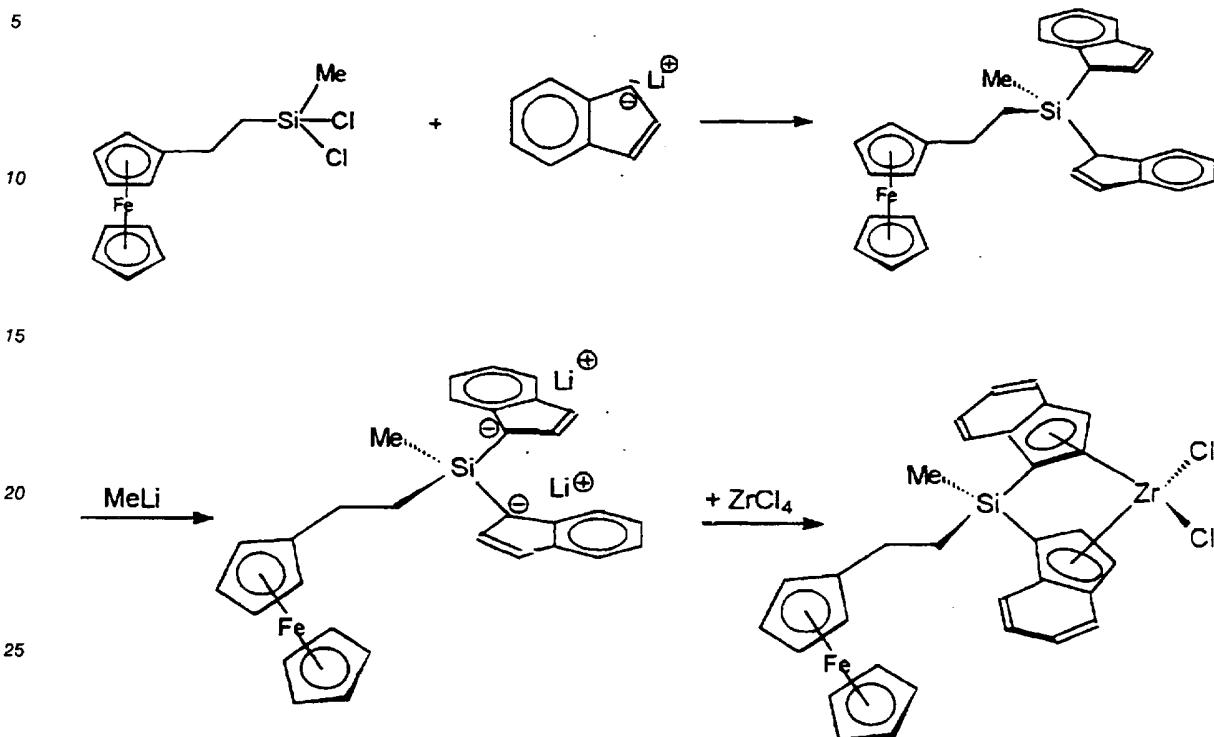
40 Dichlor(2-ferrocenylethyl)methylsilan gesichert.

45

50

55

1,1' [(2-Ferrocenylethyl)methylsilano]diindenylzirkoniumdichlorid
via [2[Di(1H-inden-1-yl)methylsilyl]ethyl]ferrocen



Das wie oben beschrieben hergestellte Dichlor(2-ferrocenylethyl)methylsilan [0,667 g; 2,04 mmol; 1,0 eq] wurde in ca. 10 ml THF_{abs.} aufgenommen und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Lithiumindenid [0,5 g; 4,09 mmol; 2,0 eq] in 10 ml THF_{abs.} zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren wurde die Lösung mit zwei Spatelspitzen Eis versetzt und anschließend am Vapsilator trockengezogen. Der Rückstand wurde mit n-Hexan digeriert und die erhaltene Hexan-Lösung über Silica (Fluka 60738) einer Bettfiltration unterzogen. Um Ausbeuteverluste zu vermeiden wurde das erhaltene Rohprodukt keiner weiteren Reinigung unterzogen.

Ausbeute (Rohprodukt): 0,727g an (2-Ferrocenylethyl)bis(inden-1-yl)methylsilan (73% bezügl. eingesetztem Vinylferrocen).

Das erhaltene (2-Ferrocenylethyl)bis(inden-1-yl)methylsilan [0,727 g; 1,5 mmol; 1,0 eq] wurde nun in 50 ml Ether_{abs.} aufgenommen und bei -90 °C unter Rühren mit Methylolithium [3,3 mmol; 2,2 eq; 2,1 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Ether] versetzt. Nach Entfernung des Kühlbades und Auftauen der Lösung wurde noch 3 Stunden weitergerührt, dann wurden zur bisher rein etherische Lösung 50 ml n-Hexan_{abs.} zugegeben und die Lösung anschließend wiederum auf -90 °C abgekühlt. Das entstandene Dilithiosalz wurde nun unter Annahme von 100% Umsatz mit ZrCl₄ [0,350 g; 1,5 mmol; 1,0 eq] versetzt. Das Kältebad wurde dann entfernt und bei Raumtemperatur 20 Stunden weitergerührt. Der bei der anschließend erfolgten Schlenkfiltration erhaltene Filterkuchen wurde zweimal mit je 50 ml einer 1:1-Mischung von Ether_{abs.} und n-Hexan_{abs.} gewaschen. Das das Produkt enthaltende Filtrat wurde nun am Hochvakuum trockengezogen und in CH₂Cl_{2abs.} aufgenommen. Nach Einengen der Lösung und Kühlung auf -26 °C bildete sich ein weiß-gelber Niederschlag: das in Lösung verbliebene Produkt wurde zur Analytik herangezogen.

Ausbeute (Rohprodukt): 540mg an [(2-Ferrocenylethyl)methylsilanbis(inden-1-yl)]zirkonium(IV)dichlorid (41% bezüglich eingesetztem Vinylferrocen)

¹H NMR (CD₂Cl₂, TMS) δ (ppm): 7.54-6.22 (aromat. H), 4.49-3.83 (H am FerrocenylRest), 3.44(Reste CH₂ von nicht umgesetztem Inden³), 2.40-2.12 (fec-CH₂), 1.46-1.17 (Si-CH₂), 0.16 (s, Si-CH₃)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, TMS) δ (ppm): 136.2-121.2 (aromat. C), 70.0-65.2 (C des Ferroceny/-Restes), 45-15 (Signalvielfalt, fec-CH₂ und Si-CH₂), 1.2 (Si-CH₃)

³ liegt in Inden bei 3.3 (Aldrich Library of NMR-Spektren, Ed.II. Aldrich Chemical Company, Inc., 1983)

Anmerkung: Durch die Vielfalt der Protonensignale ist eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung des Produktes (rac/meso - Verhältnis) nur schwer möglich. Das stark dominierende Si-CH₃-Singulett-Signal stellt allerdings einen Hinweis dar auf das überwiegende Vorliegen einer pseudo-meso-Form .

5

Polymerisationsbeispiel 1:

Ein 2 l Rührreaktor wird nach dem Inertisieren bei Raumtemperatur mit 8,7 g 30%igem MAO und 300 g flüssigem, gereinigten Propylen gefüllt und die Mischung 15 Minuten gerührt.

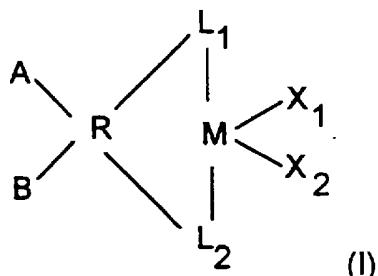
10 3 mg 1,1' [(2-Ferrocenylethyl)methylsilano]diindenylzirkoniumdichlorid werden in 1,9 ml Toluol gelöst und mit 5,8 g 30%igem MAO gemischt. Anschließend drückt man die Katalysatorlösung mit weiteren 200 g Propylen in den Reaktor und heizt den Ansatz auf die Polymerisationstemperatur von 70°C auf, die während einer Zeit von zwei Stunden konstant gehalten wird. Die Reaktion wird durch Flashen des Propylens beendet. Es wurden 210 g Polypropylen erhalten. 95,8 g des Produktes wurden mit Xylol extrahiert. Es wurden 82,7 g eines Öls (in kaltem Xylol löslicher Anteil) und 13,1 g festes Polypropylen (in kaltem Xylol unlöslicher Anteil) mit einer Molmasse $M_w = 49.000$ und einer Verteilungsbreite $M_w/M_n = 2,2$ erhalten. Der Schmelzpunkt des Feststoffs beträgt 137 °C.

Patentansprüche

20

1. Metallocen der Formel I

25



30

35 worin M ein Metall aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta oder ein Element aus der Gruppe der Lanthaniden ist,
X₁ und X₂ gleich oder verschieden sind und eine C₁ - C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁ - C₁₀- Alkoxygruppe, eine C₆ - C₁₀-Arylgruppe, eine C₆ - C₁₀- Aryloxygruppe, eine C₂ - C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇ - C₂₀- Arylalkylgruppe, eine C₇- C₂₀- Alkylarylgruppe, eine C₈ - C₂₀- Arylalkenylgruppe, Wasserstoff oder ein Halogenatom bedeuten,

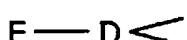
40

L₁ und L₂

45

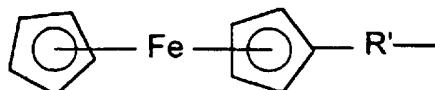
- a) gleich oder verschieden sind und einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl- Einheit bedeuten, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann, oder
- b) L₁ einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehr-kernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl-Einheit bedeutet, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann und L₂ ein Amido-, Phosphido- oder Arsenidorest der Formel

50



55

- ist, in der D Stickstoff, Phosphor oder Arsen bedeuten und E die Bedeutung von X₁ und X₂ hat,
R Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist,
A und B gleich oder verschieden sind und ferrocenyl-substituierte Reste der Formel



5

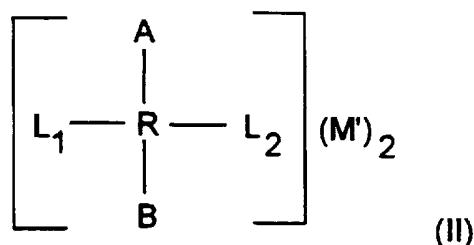
sind, in der R' eine C₁ - C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆ - C₁₀-Arylgruppe, eine C₂ - C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇ - C₂₀-Arylalkylgruppe, eine C₇ - C₂₀-Alkylarylgruppe, oder eine C₈ - C₂₀-Arylalkenylgruppe bedeutet, wobei B auch die Bedeutung von X₁ oder X₂ haben kann.

10

2. Metallocene nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß A und/oder B einen Ferrocenyl-alkyl-Rest, vorzugsweise den Ferrocenyl-ethyl-Rest darstellen.
3. Metallocene nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Liganden L₁ und/oder L₂ substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylreste sind.
4. Verfahren zur Herstellung von Metallocenen der Formel I nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der Formel II

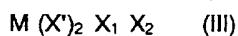
20

25



30

mit einer Verbindung der Formel III



35

umsetzt, wobei L₁, L₂, A, B, R, M, X₁, X₂ die in Anspruch 1 angeführte Bedeutung haben, M' ein Alkalimetall und X' ein Halogenatom bedeuten.

40

5. Verwendung von Metallocenen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Polymerisationskatalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.
6. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysator ein Metallocen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 eingesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zu dem Metallocen ein Aluminoxan als Cokatalysator eingesetzt wird.

50

55