



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 10 089 T2** 2006.10.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 397 371 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 10 089.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/07093**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 748 826.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/000706**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.06.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.10.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 17/00** (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01202413 22.06.2001 EP

(73) Patentinhaber:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**FRITZE, Cornelia, 60529 Frankfurt, DE; RESCONI,
Luigi, 44100 Ferrara, IT; SCHULTE, Jörg, 60487
Frankfurt, DE; GUIDOTTI, Simona, I-40051
Altedo-Malalbergo, IT**

(54) Bezeichnung: **METALLOCENE, VERWENDUNG IN KATALYSATOREN FÜR OLEFINPOLYMERISATION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Klasse von Metallocenverbindungen, darauf basierende Katalysatoren und ein in Gegenwart dieser Katalysatoren durchgeführtes Verfahren zur Herstellung von Polymeren von alpha-Olefinen, insbesondere Propylenpolymeren. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Liganden für diese Metallocene.

[0002] Produkte der Homopolymerisation von Propylen können verschiedene Kristallinitätsgrade aufweisen. Die Art und das Ausmaß der Kristallinität hängt zum größten Teil von der Mikrostruktur des Polypropylens ab. Polypropylen mit überwiegend isotaktischer oder syndiotaktischer Struktur ist teilkristallin, Polypropylen mit überwiegend ataktischer Struktur dagegen amorph.

[0003] Bei der Polymerisationsreaktion von Olefin haben in letzter Zeit Metallocenkatalysatoren Verwendung gefunden. In Gegenwart dieser Katalysatoren sind Polymere erhalten worden, die durch eine enge Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet sind und interessante strukturelle Charakteristika aufweisen. Durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart von Metallocenkatalysatoren sind je nach dem verwendeten Metallocen amorphe oder hochkristalline Polypropylene erhältlich.

[0004] Es sind auch bestimmte Metallocenkatalysatoren bekannt, die teilkristallines elastomeres Polypropylen produzieren können. So werden beispielsweise in der internationalen Anmeldung WO 95/25757 unverbrückte Metallocenkatalysatoren beschrieben, die isotaktisch-ataktische Stereoblockpolypropylene mit elastomeren thermoplastischen Eigenschaften produzieren können. Trotz der Homogenität der Molekulargewichtsverteilung ist die Taktizitätsverteilung dieser Polymere nicht homogen. Außerdem ist die Aktivität gering.

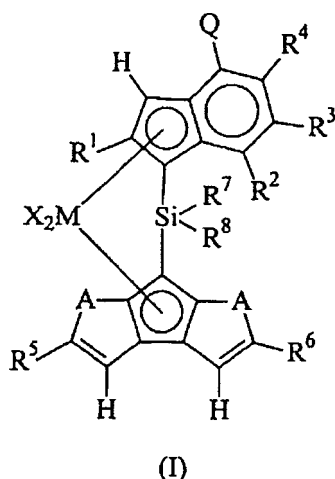
[0005] In letzter Zeit haben heterocyclische Metallocenverbindungen bei der Polymerisation von alpha-Olefinen Verwendung gefunden. In der internationalen Anmeldung WO 98/22486 wird eine Klasse von Metallocenen mit einem direkt an das Metallzentralatom gebundenen Cyclopentadienylrest, an den ein oder mehrere Ringe mit mindestens einem Heteroatom anelliert sind, beschrieben. Diese Metallocene werden in Kombination mit einem geeigneten Cokatalysator bei der Polymerisation von Olefinen wie Propylen verwendet. Die Ausführungsbeispiele betreffen die Herstellung von hoch stereoregulärem Polypropylen.

[0006] In neuerer Zeit ist in der eigenen WO 01/47939 eine neue Klasse von heterocyclischen Metallocenen beschrieben worden.

[0007] Wünschenswert wäre die Bereitstellung einer neuen Klasse von Metallocenen, die bei Verwendung in Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Propylen, Polymere mit hohem Molekulargewicht, hohem Schmelzpunkt, enger Molekulargewichtsverteilung und verringertem Kristallinitätsgrad liefern können. Ganz besonders wünschenswert wäre die Bereitstellung von Metallocenkatalysatoren, die diese Polymere mit hoher Aktivität produzieren können, so daß die in dem gebildeten Polymer verbleibende Katalysatormenge auf ein Minimum beschränkt wird.

[0008] Es wurde nun unerwarteterweise eine neue Klasse von Metallocenverbindungen gefunden, die die obigen und andere Ergebnisse erzielt.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher nach einer ersten Ausgestaltung eine Metallocenverbindung der Formel (I):



worin:

M aus der Gruppe bestehend aus Zirkonium, Titan und Hafnium stammt; M vorzugsweise für Zirkonium oder Hafnium; M besonders bevorzugt für Zirkonium steht;

X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine R-, OR-, OR'O-, OSO₂CF₃-, OCOR-, SR-, NR₂- oder PR₂-Gruppe, worin die Substituenten R lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, bedeuten und der Substituent R' einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkyliden, C₆-C₂₀-Aryliden, C₇-C₂₀-Alkylaryliden und C₇-C₂₀-Arylalkyliden bedeutet, steht; X vorzugsweise für ein Halogenatom, eine R-, OR'O- oder OR-Gruppe steht; X besonders bevorzugt für Chlor oder Methyl steht;

R¹ für einen linearen C₁-C₂₀-Alkylrest steht; R¹ vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht;

R² für ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkylrest steht;

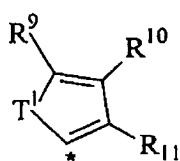
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen oder gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können; R³ und R⁴ vorzugsweise für Wasserstoffatome stehen oder einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen; R⁵ und R⁶ vorzugsweise für C₁-C₂₀-Alkylreste und besonders bevorzugt für Methyl stehen;

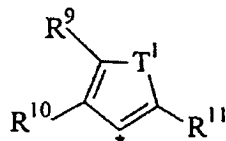
R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen; R⁷ und R⁸ vorzugsweise für C₁-C₂₀-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylreste und besonders bevorzugt für Methyl oder Phenyl stehen;

A gleich oder verschieden ist und für ein Schwefelatom (S) oder ein Sauerstoffatom (O) steht; A vorzugsweise für Schwefel steht;

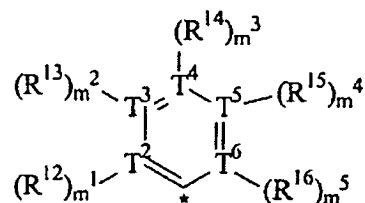
Q für einen Rest der Formel (II), (III) oder (IV) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:



(II)



(III)



(IV)

worin:

T¹ für ein Schwefelatom (S), ein Sauerstoffatom (O) oder eine Gruppe NR, worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, steht; die Gruppe NR vorzugsweise für eine N-Methyl-, N-Ethyl-, N-tert.-Butyl- oder N-Phenylgruppe steht; T¹ vorzugsweise für Sauerstoff oder Schwefel und besonders bevorzugt für Schwefel steht;

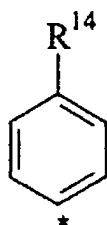
R⁹, R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen; oder R⁹ und R¹⁰ gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können;

R¹¹ vorzugsweise für ein Wasserstoffatom steht, R⁹ und R¹⁰ vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkylrest stehen oder gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden; R⁹ und R¹⁰ besonders bevorzugt einen kondensierten Benzolring, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden;

T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ gleich oder verschieden sind und für Kohlenstoffatome (C) oder Stickstoffatome (N) stehen; m¹, m², m³, m⁴ und m⁵ für 0 oder 1 stehen; genauer gesagt stehen m¹, m², m³, m⁴ und m⁵ jeweils für 0, wenn das entsprechende T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ für ein Stickstoffatom steht, und für 1, wenn das entsprechende T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ für ein Kohlenstoffatom steht;

R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen; oder zwei vicinale Substituenten R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können; mit den Maßgaben, daß mindestens einer der Substituenten R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ von Wasserstoffatomen verschieden ist und höchstens zwei der Symbole T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ für Stickstoffatome stehen.

[0010] Ein bevorzugter Rest der Formel (IV) hat die Formel (IVa), die an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

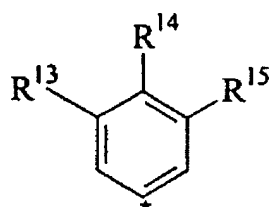


(IVa)

worin:

der Substituent R¹⁴ die oben angegebene Bedeutung besitzt, mit der Maßgabe, daß er von einem Wasserstoffatom verschieden ist; R¹⁴ vorzugsweise für einen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylrest steht und R₁₄ besonders bevorzugt für eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe oder eine Gruppe der Formel C(R¹⁷)₃, worin R¹⁷ gleich oder verschieden ist und einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkylrest bedeutet und vorzugsweise Methyl bedeutet, steht.

[0011] Ein weiterer bevorzugter Rest der Formel (IV) hat die Formel (IVb), die an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

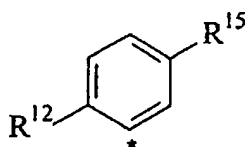


(IVb)

worin:

die Substituenten R^{13} und R^{15} die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind; R^{13} und R^{15} vorzugsweise für einen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest oder einen CF_3 -Rest und besonders bevorzugt für eine Gruppe der Formel $C(R^{17})_3$, worin R^{17} die oben angegebene Bedeutung besitzt, stehen und R^{14} für ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe R^{18} oder OR^{18} , worin R^{18} einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkyl- oder C_6 - C_{20} -Arylrest, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthält, bedeutet, steht; R_{14} vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe OR^{18} steht; R^{18} vorzugsweise einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkyl- oder C_6 - C_{20} -Arylrest bedeutet.

[0012] Ein weiterer bevorzugter Rest der Formel (IV) hat die Formel (IVc), die an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

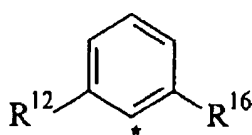


(IVc)

worin:

die Substituenten R^{12} und R^{15} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind; R^{12} und R^{15} vorzugsweise für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest und besonders bevorzugt für Methyl stehen.

[0013] Ein weiterer bevorzugter Rest der Formel (IV) hat die Formel (IVd), die an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

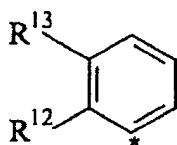


(IVd)

worin:

die Substituenten R^{12} und R^{16} die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind; R^{12} und R^{16} vorzugsweise für lineare, gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_{20} -Alkylreste und besonders bevorzugt für Methyl stehen.

[0014] Ein weiterer bevorzugter Rest der Formel (IV) hat die Formel (IVe), die an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

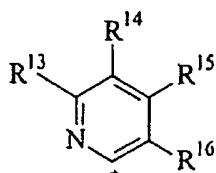


(IVe)

worin:

die Substituenten R^{12} und R^{13} die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind; R^{12} und R^{13} vorzugsweise für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest stehen oder einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können. und R^{12} und R^{13} besonders bevorzugt einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 15–16 des Periodensystems der Elemente enthält, bilden, wie einen Phenylring, einen Pentadienring oder einen Naphthalinring.

[0015] Ein weiterer bevorzugter Rest der Formel (IV) hat die Formel (IVf), die an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

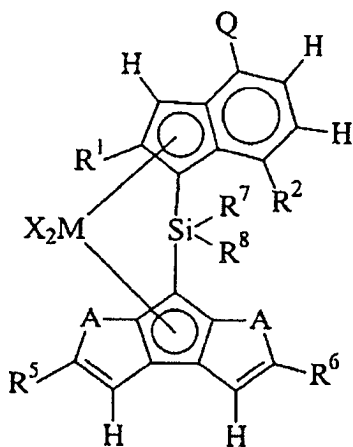


(IVf)

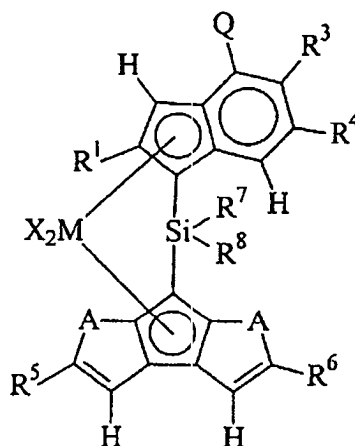
worin:

R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} von einem Wasserstoffatom verschieden ist; R^{15} und R^{16} vorzugsweise für Wasserstoffatome stehen und R^{13} und R^{14} vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest stehen oder einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden; R^{13} und R^{14} besonders bevorzugt einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 15–16 des Periodensystems der Elemente enthält, bilden.

[0016] Vorzugsweise haben die Metallocenverbindungen der Formel (I) die Formel (Ia) oder (Ib):



(Ia)



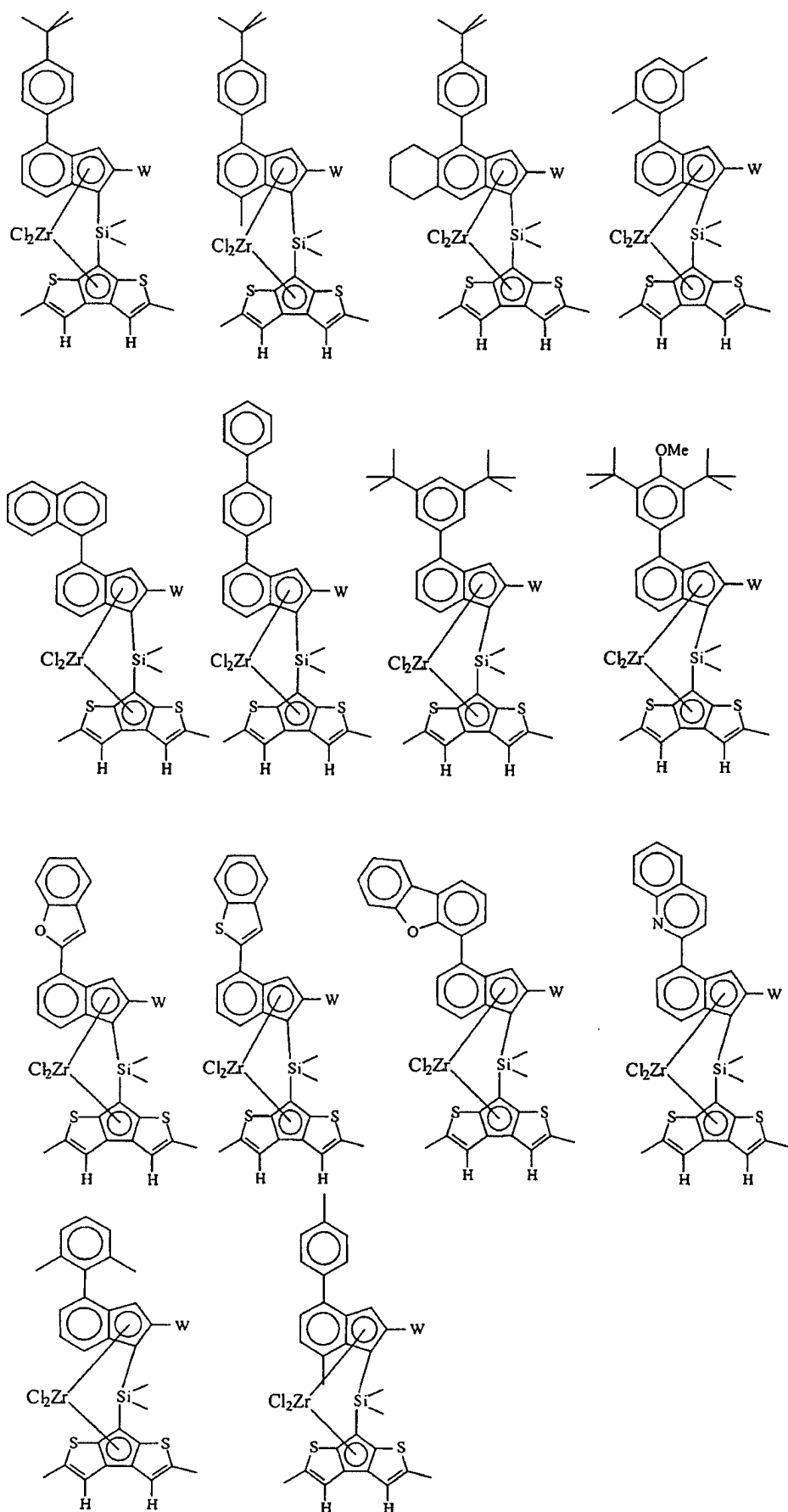
(Ib)

worin M, X, R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , A und Q die oben angegebene Bedeutung besitzen;

R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest und vorzugsweise für Methyl steht und

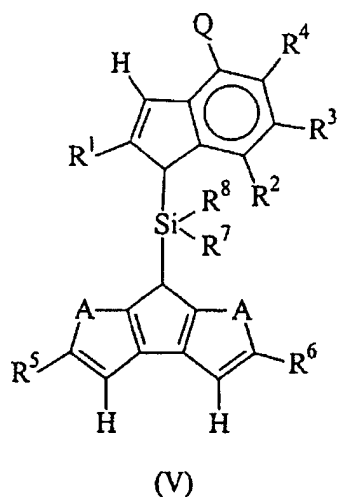
R^3 und R^4 gemeinsam einen kondensierten gesättigten aliphatischen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

[0017] Nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:



worin W für Methyl oder Ethyl steht; sowie die entsprechenden Zirkoniumdimethylkomplexe.

[0018] Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Ligand der Formel (V), der zweckmäßigerweise als Zwischenstufe für die Herstellung von Metallocenen der Formel (I) verwendet werden kann.

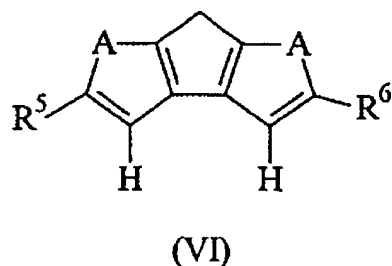


und dessen Doppelbindungsisomer;

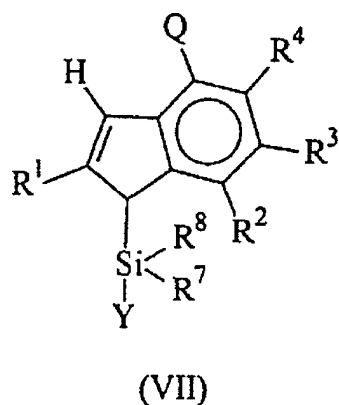
worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , A und Q die oben angegebene Bedeutung besitzen.

[0019] Der Ligand kann nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem man:

a) eine Verbindung der Formel (VI)



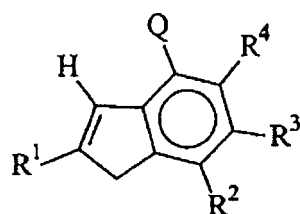
mit einer Base aus der Gruppe bestehend aus metallischem Natrium und Kalium, Natrium- und Kaliumhydroxid, einer Organolithiumverbindung und einer Organomagnesiumverbindung in Berührung bringt, wobei das Molverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (VI) und der Base mindestens 1:1 beträgt; und
b) die aus Schritt a) erhaltenen anionischen Verbindungen mit einer Verbindung der Formel (VII):



worin Y für einen Halogenrest aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid und Iodid, vorzugsweise Chlor und Brom, steht, in Berührung bringt.

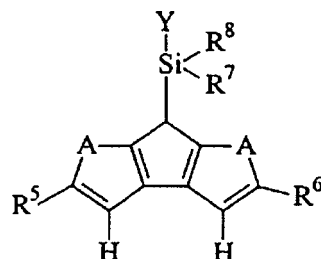
[0020] Bei einem alternativen Verfahren zur Herstellung des Liganden der Formel (V) geht man so vor, daß man:

a) eine Verbindung der Formel (VIII)



(VIII)

mit einer Base aus der Gruppe bestehend aus metallischem Natrium und Kalium, Natrium- und Kaliumhydroxid, einer Organolithiumverbindung und einer Organomagnesiumverbindung in Berührung bringt, wobei das Molverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (VIII) und der Base mindestens 1:1 beträgt; und b) die aus Schritt a) erhaltenen anionischen Verbindungen mit einer Verbindung der Formel (IX):



(IX)

worin Y für einen Halogenrest aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid und Iodid, vorzugsweise Chlor und Brom, steht, in Berührung bringt.

[0021] Die in Schritt a) beider Verfahren verwendete Base ist vorzugsweise Methyllithium oder n-Butyllithium. Alle Reaktionen werden in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Nicht einschränkende Beispiele für aprotische Lösungsmittel, die für die oben angegebenen Verfahren geeignet sind, sind Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylether, Toluol, Dichlormethan, Pentan, Hexan und Benzol.

[0022] Während des gesamten Verfahrens wird die Temperatur im allgemeinen zwischen -100°C und 80°C und vorzugsweise zwischen -20°C und 40°C gehalten.

[0023] Verbindungen der Formel (VI), (VII), (VIII) und (IX) sind an sich bekannt. Insbesondere können Verbindungen der Formel (VI) und (IX) nach dem Verfahren gemäß PCT/EP00/13191 oder EP 01201821.4 hergestellt werden. Verbindungen der Formel (VII) und (VIII) können wie in WO 9840331, WO 9840419 und WO 9840416 hergestellt werden.

[0024] Verbindungen der Formel (V) können zweckmäßigerweise als Zwischenstufen für die Herstellung von Metallocenen der Formel (I) verwendet werden.

[0025] Daher geht man bei einem Verfahren zur Herstellung einer Metallocenverbindung der Formel (I) so vor, daß man den Liganden der Formel (V) mit einer zur Bildung der entsprechenden dianionischen Verbindung befähigten Verbindung und danach mit einer Verbindung der allgemeinen Formel MX_4 , worin M und X die oben angegebene Bedeutung besitzen, in Berührung bringt.

[0026] Die zur Bildung der entsprechenden dianionischen Verbindung befähigte Verbindung wird aus der Gruppe bestehend aus Hydroxiden von Alkali- und Erdalkalimetallen, metallischem Natrium und Kalium, metallorganischen Lithiumsalzen oder Organomagnesiumverbindungen (Grignard-Reagentien) ausgewählt. Vorzugsweise handelt es sich bei der zur Bildung der entsprechenden dianionischen Verbindung befähigten Verbindung um Hexyllithium, Butyllithium oder Methyllithium.

[0027] Nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel MX_4 sind Titan-, Zirkonium- und Hafniumtetrachlorid.

[0028] Genauer gesagt löst man den Liganden der Formel (V) in einem polaren aprotischen Lösungsmittel und versetzt die erhaltene Lösung mit einer Lösung einer Organolithiumverbindung in einem unpolaren Lö-

sungsmittel. Die so erhaltene anionische Verbindung wird gegebenenfalls abgetrennt, in einem polaren aprotischen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert und danach zu einer Suspension der Verbindung MX_4 in einem polaren aprotischen Lösungsmittel gegeben. Am Ende der Reaktion wird das erhaltene feste Produkt nach im Stand der Technik üblichen Methoden, wie Filtration oder Umkristallisation, aus der Reaktionsmischung abgetrennt. Nicht einschränkende Beispiele für polare aprotische Lösungsmittel, die für die oben angegebenen Verfahren geeignet sind, sind Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylether und Dichlormethan. Nicht einschränkende Beispiele für unpolare Lösungsmittel, die für die oben angegebenen Verfahren geeignet sind, sind Pentan, Hexan, Benzol und Toluol.

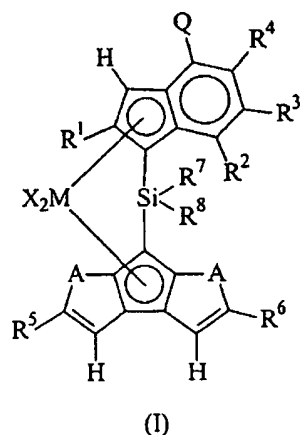
[0029] Während des gesamten Verfahrens wird die Temperatur im allgemeinen zwischen -100°C und 80°C und vorzugsweise zwischen -20°C und 40°C gehalten.

[0030] Ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), worin mindestens ein X für Halogen steht, wird in der EP 01201327.2 beschrieben.

[0031] In dem Fall, daß mindestens ein Substituent X in der Metallocenverbindung der Formel (I) von Halogen verschieden ist, besteht ein alternatives Verfahren zu ihrer Herstellung darin, das Dihalogenderivat, d.h. den Komplex, in dem beide Substituenten X für Halogen stehen, herzustellen und dann die Halogenatome nach an sich bekannten Verfahren durch die entsprechenden Gruppen X zu substituieren. So kann man beispielsweise dann, wenn es sich bei den gewünschten Substituenten X um Alkylgruppen handelt, die Metallocene durch Umsetzung mit Organomagnesiumverbindungen (Grignard-Reagentien) oder mit Alkylolithiumverbindungen herstellen. Allgemeine Verfahren zur Substitution von X durch andere Substituenten als Halogen, wie Schwefel, Phosphor, Sauerstoff usw., werden in Chem. Rev. 1994, 94, 1661–1717, und den dort angegebenen Literaturstellen beschrieben. Ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), worin mindestens ein Substituent X für Alkyl steht, wird in der WO 99/36427 beschrieben.

[0032] Einen anderen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Katalysator für die Polymerisation von alpha-Olefinen, erhältlich durch Inberührungbringen:

a) einer Metallocenverbindung der Formel (I):



worin M, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , A und Q die oben angegebene Bedeutung besitzen;

b) eines Alumoxans und/oder einer zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigten Verbindung und

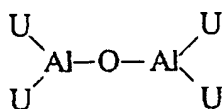
c) gegebenenfalls einer Organoaluminiumverbindung.

[0033] Die als Komponente b) verwendeten Alumoxane sind durch Umsetzung von Wasser mit einer Organoaluminiumverbindung der Formel H_jAlU_{3-j} oder $H_jAl_2U_{6-j}$, worin die Substituenten U gleich oder voneinander verschieden sind und für Wasserstoffatome, C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{20} -Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Substituent U von Halogen verschieden ist, und j im Bereich von 0 bis 1 liegt und auch eine gebrochene Zahl sein kann, erhältlich. Bei dieser Umsetzung liegt das Al/Wasser-Molverhältnis vorzugsweise zwischen 1:1 und 100:1.

[0034] Das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Metall des Metallocens liegt zwischen etwa 10:1 und etwa 20.000:1 und besonders bevorzugt zwischen etwa 100:1 und etwa 5000:1.

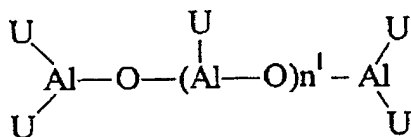
[0035] Die in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendeten Alumoxane werden als lineare, verzweigte

oder cyclische Verbindungen erachtet, die mindestens eine Gruppe des folgenden Typs enthalten:

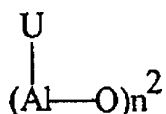


worin die Substituenten U gleich oder verschieden sind und die oben angegebene Bedeutung besitzen.

[0036] Insbesondere kann man im Fall von linearen Verbindungen Alumoxane der Formel:



worin n^1 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 40 steht und die Substituenten U die oben angegebene Bedeutung besitzen, oder im Fall von cyclischen Verbindungen Alumoxane der Formel:



worin n^2 für eine ganze Zahl von 2 bis 40 steht und die Substituenten U die oben angegebene Bedeutung besitzen, verwenden.

[0037] Als Beispiele für Alumoxane, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, seien Methylalumoxan (MAO), Tetra(isobutyl)alumoxan (TIBAO), Tetra (2,4,4-trimethylpentyl)alumoxan (TIOAO), Tetra(2,3-dimethylbutyl)alumoxan (TDMBAO) und Tetra (2,3,3-trimethylbutyl)alumoxan (TTMBAO) genannt.

[0038] Besonders interessante Cokatalysatoren sind diejenigen gemäß WO 99/21899 und PCT/EP00/09111, worin die Alkyl- und Arylgruppen spezielle Verzweigungsmuster aufweisen.

[0039] Als Beispiele für Aluminiumverbindungen gemäß dieser PCT-Anmeldung seien genannt:

Tris(2,3,3-trimethylbutyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylhexyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylbutyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylpentyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylheptyl)aluminium, Tris (2-methyl-3-ethylpentyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-ethylhexyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-ethylheptyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-propylhexyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3-methylbutyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3-methylpentyl)aluminium, Tris(2,3-diethylpentyl)aluminium, Tris(2-propyl-3-methylbutyl)aluminium, Tris(2-isopropyl-3-methylbutyl)aluminium, Tris(2-isobutyl-3-methylpentyl)aluminium, Tris(2,3,3-trimethylpentyl)aluminium, Tris(2,3,3-trimethylhexyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3,3-dimethylbutyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3,3-dimethylpentyl)aluminium, Tris(2-isopropyl-3,3-dimethylbutyl)aluminium, Tris(2-trimethylsilylpropyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-phenylbutyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3-phenylbutyl)aluminium, Tris(2,3-dimethyl-3-phenylbutyl)aluminium, Tris(2-phenylpropyl)aluminium, Tris[(2-(4-fluorphenyl)propyl)]aluminium, Tris[(2-(4-chlorphenyl)propyl)]aluminium, Tris[(2-(3-isopropylphenyl)propyl)]aluminium, Tris(2-phenylbutyl)aluminium, Tris(3-methyl-2-phenylbutyl)aluminium, Tris(2-phenylpentyl)aluminium, Tris[(2-pentafluorphenyl)propyl)]aluminium, Tris[2,2-diphenylethyl]aluminium und Tris[2-phenyl-2-methylpropyl]aluminium sowie die entsprechenden Verbindungen, in denen eine der Hydrocarbylgruppen durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, und diejenigen Verbindungen, in denen eine oder zwei der Hydrocarbylgruppen durch eine Isobutylgruppe ersetzt sind.

[0040] Unter den obigen Aluminiumverbindungen sind Trimethylaluminium (TMA), Triisobutylaluminium (TIBAL), Tris(2,4,4-trimethylpentyl)aluminium (TIOA), Tris(2,3-dimethylbutyl)aluminium (TDMBA) und Tris(2,3,3-trimethylbutyl)aluminium (TTMBA) bevorzugt.

[0041] Nicht einschränkende Beispiele für zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigte Verbindungen sind Verbindungen der Formel D^+E^- , worin D^+ für eine zur Abgabe eines Protons und zur irreversiblen Reaktion mit einem Substituenten X des Metallocens der Formel (I) befähigte Brönsted-Säure steht und E^- für ein kompatibles Anion, das die bei der Reaktion der beiden Verbindungen entstehende aktive katalytische Spezies stabilisieren kann, und so labil ist, daß es durch ein Olefinmonomer verdrängt werden kann, steht. Vorzugsweise besteht das Anion E^- aus einem oder mehreren Boratomen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Anion E^- um ein Anion der Formel $BAr_4^{(-)}$, worin die Substituenten Ar gleich oder verschieden sein können und für Arylreste, wie Phenyl, Pentafluorphenyl, oder Bis(trifluormethyl)phenyl, stehen. Tetrakis(pentafluorphenyl)borat

ist besonders bevorzugt. Beispiele für diese Verbindungen werden in der WO 91/02012 beschrieben. Außerdem können zweckmäßigerweise Verbindungen der Formel BAR_3 verwendet werden. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der veröffentlichten internationalen Patentanmeldung WO 92/00333 beschrieben. Andere Beispiele für Verbindungen, die zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigt sind, sind Verbindungen der Formel BAR_3P , worin P für substituierte oder unsubstituierte Pyrrolreste steht. Diese Verbindungen werden in der PCT/EP01/01467 beschrieben. Boratome enthaltende Verbindungen können zweckmäßigerweise gemäß der Beschreibung der DE-A-19962814 und DE-A-19962910 geträgert werden. Alle diese Boratome enthaltenden Verbindungen können in einem Molverhältnis zwischen Bor und dem Metall des Metallocens zwischen etwa 1:1 und etwa 10:1, vorzugsweise 1:1 und 2:1 und besonders bevorzugt etwa 1:1 verwendet werden.

[0042] Nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel D^+E^- sind:

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
 N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

[0043] Als Verbindung c) verwendete organische Aluminiumverbindungen sind diejenigen der Formel $\text{H}_i\text{AlU}_{3-i}$ oder $\text{H}_i\text{Al}_2\text{U}_{6-i}$ gemäß obiger Beschreibung.

[0044] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch auf einem inerten Träger geträgert werden. Hierzu wird die Metallocenverbindung a) bzw. das Produkt der Umsetzung davon mit der Komponente b) bzw. zunächst die Komponente b) und dann die Metallocenverbindung a) auf einem inerten Träger, wie beispielsweise Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Al-Si-, Al-Mg-Mischoxiden, Magnesiumhalogeniden, Styrol/Divinylbenzol-Copolymeren, Polyethylen oder Polypropylen, abgeschieden. Die Trägerung wird in einem inerten Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoff, beispielsweise Toluol, Hexan, Pentan oder Propan, und bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C und vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 80°C durchgeführt.

[0045] Eine geeignete Klasse von verwendbaren Trägern bilden poröse organische Träger, die mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Gruppen funktionalisiert sind. Besonders gut sind diejenigen geeignet, bei denen es sich bei dem organischen Träger um ein teilvernetztes Styrolpolymer handelt. Träger dieser Art werden in der europäischen Anmeldung EP-A-633 272 beschrieben.

[0046] Eine andere Klasse von inerten Trägern, die zur erfindungsgemäßen Verwendung besonders gut geeignet sind, bilden die porösen Polyolefinprepolymere, insbesondere Polyethylen.

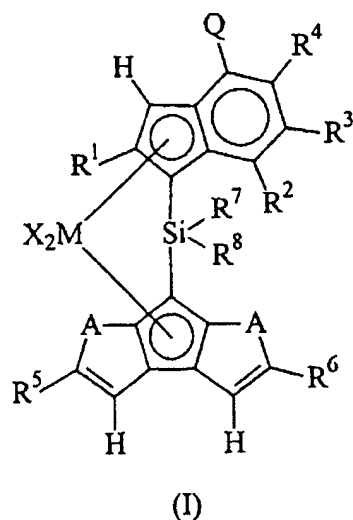
[0047] Eine weitere Klasse von inerten Trägern zur erfindungsgemäßen Verwendung bilden die porösen Ma-

gnesiumhalogenide, wie z.B. diejenigen gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 95/32995.

[0048] Die so erhaltene feste Verbindung kann in Kombination mit der weiteren Zugabe der Alkylaluminiumverbindung, entweder als solche oder gegebenenfalls nach vorheriger Umsetzung mit Wasser, zweckmäßigerweise bei der Gasphasenpolymerisation eingesetzt werden.

[0049] Einen anderen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Polymerisation eines oder mehrerer alpha-Olefine der Formel $\text{CH}_2 = \text{CHZ}$, worin Z für ein Wasserstoffatom oder eine $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylgruppe steht, bei dem man ein oder mehrere der alpha-Olefine unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysatorsystem, das durch Inberührungbringen:

a) einer Metallocenverbindung der Formel (I):



worin M, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , A und Q die oben angegebene Bedeutung besitzen;

b) eines oder mehrerer Alumoxane und/oder einer oder mehrerer zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigter Verbindungen und

c) gegebenenfalls einer Organoaluminiumverbindung erhältlich ist, in Berührung bringt.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen kann in der Flüssigphase, gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Kohlenwasserstofflösungsmitteln, oder in der Gasphase durchgeführt werden. Das Kohlenwasserstofflösungsmittel kann entweder aromatisch, wie Toluol, oder aliphatisch, wie Propan, Hexan, Heptan, Isobutan oder Cyclohexan, sein.

[0051] Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -100°C und $+100^\circ\text{C}$ und insbesondere zwischen 10°C und $+90^\circ\text{C}$. Der Polymerisationsdruck liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 100 bar.

[0052] Je niedriger die Polymerisationstemperatur, desto höher sind die resultierenden Molekulargewichte der erhaltenen Polymere.

[0053] Da die Polymerisationsausbeuten von der Reinheit der Metallocenverbindung des Katalysators abhängen, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallocenverbindungen als solche verwendet oder Reinigungsbehandlungen unterworfen werden.

[0054] Die Komponenten des Katalysators können schon vor der Polymerisation miteinander in Berührung gebracht werden. Die Vorkontaktkonzentrationen für die Metallocenkomponente a) liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 10^{-8} mol/l und für die Komponente b) im allgemeinen zwischen 2 und 10^{-8} mol/l. Die Vorkontaktierung erfolgt im allgemeinen in Gegenwart eines Kohlenwasserstofflösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart von kleinen Monommengen. Bei der Vorkontaktierung kann man auch ein nicht polymerisierbares Olefin, wie Isobuten, 2-Buten und dergleichen, verwenden.

[0055] Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere sind über relativ begrenzte Bereiche verteilt. Die Molekulargewichtsverteilung kann durch das Verhältnis M_w/M_n wiedergegeben werden, das für die erfindungsgemäßen Polymere im allgemeinen unter 4, vorzugsweise unter 3,5 und besonders bevorzugt unter 3 liegt.

[0056] Die Molekulargewichtsverteilung kann durch Verwendung von Mischungen verschiedener Metallocen-

verbindungen oder durch Durchführung der Polymerisation in mehreren Stufen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und/oder verschiedenen Konzentrationen der Molekulargewichtsregler und/oder der Monomerenkonzentration variiert werden. Außerdem erhält man durch Durchführung des Polymerisationsverfahrens mit einer Kombination von zwei verschiedenen Metallocenverbindungen der Formel (I) ein Polymer mit breitem Schmelzbereich.

[0057] Mit den Metallocenverbindungen der Formel (I) sind Polymere und insbesondere Propylenpolymere mit höherem Molekulargewicht als das unter den gleichen Bedingungen mit dem Katalysator des Standes der Technik erhaltene Polymer erhältlich. Insbesondere sind die Metallocenverbindungen der Formel (I) aufgrund ihrer guten Balance von Isotaktizität und Molekulargewicht für die Anwendung in technischem Maßstab geeignet.

[0058] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren von Ethylen oder höheren α -Olefinen, wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, Styrol, 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien. Bevorzugte Monomere sind Ethylen, 1-Buten oder Propylen.

[0059] Die oben beschriebenen Propylenpolymere zeichnen sich durch eine gute Balance zwischen optischen und mechanischen Eigenschaften aus.

[0060] Im Fall von Propylencopolymeren liegt der molare Gehalt an von Propylen abgeleiteten Einheiten im allgemeinen über 20% und vorzugsweise zwischen 50 und 99%. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen oder 1-Buten.

[0061] Im Fall von Ethylencopolymeren liegt der molare Gehalt an von Ethylen abgeleiteten Einheiten im allgemeinen über 20% und vorzugsweise zwischen 50 und 99%. Bevorzugte Comonomere sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen.

[0062] Die erfindungsgemäßen Copolymere können auch von Polyenen abgeleitete Einheiten enthalten. Der Gehalt der von Polyenen abgeleiteten Einheiten, sofern vorhanden, liegt vorzugsweise zwischen 0 und 30 Mol-% und besonders bevorzugt zwischen 0 und 20 Mol-%.

[0063] Die Polyene, die in den erfindungsgemäßen Copolymeren als Comonomere verwendet werden können, gehören zu den folgenden Klassen:

- cyclopolymerisierbare nichtkonjugierte Diolefine, wie beispielsweise 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien und 2-Methyl-1,5-hexadien;
- zur Lieferung ungesättigter monomerer Einheiten befähigte Diene, insbesondere konjugierte Diene, wie beispielsweise Butadien und Isopren, und lineare nichtkonjugierte Diene, wie beispielsweise trans-1,4-Hexadien, cis-1,4-Hexadien, 6-Methyl-1,5-heptadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien und 11-Methyl-1,10-dodecadien, und cyclische nichtkonjugierte Diene, wie 5-Ethyliden-2-norbornen.

[0064] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

BEISPIELE

Allgemeine Vorschriften

[0065] Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff nach herkömmlichen Schlenktechniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden durch Entgasen mit N_2 und Überleiten über aktiviertes (8 h, N_2 -Spülung, 300°C) Al_2O_3 gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Me_2SiCl_2 (Aldrich), n-BuLi (Aldrich) und HexLi (Aldrich) wurden in Lieferform verwendet.

[0066] Die Protonenspektren von Vorstufen, Liganden und Metallocenen wurden bei Raumtemperatur auf einem DPX200-Spektrometer von Bruker bei 200,13 MHz im Fourier-Transform-Modus aufgenommen. Die Proben wurden in $CDCl_3$ oder CD_2Cl_2 gelöst: $CDCl_3$ (Aldrich, 99,8 Atom-% D) wurde über Molekularsieb (4–5 Å) aufbewahrt, während CD_2Cl_2 (Aldrich, 99,8 Atom-% D) in Lieferform verwendet wurde. Die Herstellung der Proben erfolgte unter Stickstoff nach standardmäßigen Inertatmosphärentechniken. Als Referenz diente das Restsignal von $CHCl_3$ oder $CHDCl_2$ in den 1H -Spektren (7,25 ppm bzw. 5,35 ppm).

[0067] Protonenspektren wurden mit einem 15°-Puls und 2 Sekunden Wartezeit zwischen Pulsen aufgenom-

men; für jedes Spektrum wurden 32 Transienten gespeichert.

[0068] GC/MS-Analysen wurden auf einem Gaschromatographen der Bauart HP 5890 – Serie 2 und einem Quadrupol-Massenspektrometer der Bauart HP5989B durchgeführt.

Polymeranalyse

[0069] Die Kohlenstoffspektren der Polymere wurden bei 120°C und 100,61 MHz auf einem DPX-400-Spektrometer von Bruker im Fourier-Transform-Modus aufgenommen. Die Polymerproben wurden in C₂D₂Cl₄ gelöst. Als Referenz diente das Signal der mmmm-Pentade in den ¹³C-Spektren (21,8 ppm).

[0070] Die Kohlenstoffspektren wurden mit einem 90°-Puls und 12 Sekunden (15 Sekunden für Polymere auf Basis von Ethylen) Wartezeit zwischen Pulsen und CPD (Waltz 16) zur Beseitigung von ¹H-¹³C-Kopplungen aufgenommen. Für jedes Spektrum wurden etwa 3000 Transienten gespeichert.

[0071] Die intrinsische Viskosität (I.V.) wurde in Tetrahydronaphthalin (THN) bei 135°C gemessen.

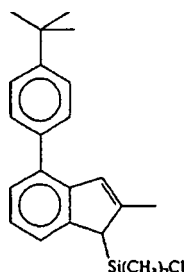
[0072] Die Bestimmung der Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der Polymere (T_m) erfolgte mittels Differentialkalorimetrie (DSC) auf einem Instrument der Bauart Perkin Elmer DSC-7 gemäß der Standardmethode an 5–10 mg schweren Proben, die in Aluminiumpfännchen versiegelt und mit einer Aufheizrate von 10°C/Minute auf 200°C erhitzt wurden. Die Probe wurde 2 Minuten bei 200°C gehalten, dann mit 10°C/Minute auf 25°C abgekühlt, dann 2 Minuten bei 25°C gehalten und erneut mit einer Aufheizrate von 10°C/Minute auf 200°C erhitzt. Die Peaktemperatur des zweiten Schmelzens wurde als Schmelztemperatur (T_m) und die Fläche als Gesamtschmelzenthalpie (ΔH_f) angenommen.

Beispiel 1

Synthese von

Dimethylsilyl{(2-methyl-4-(4-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-1]

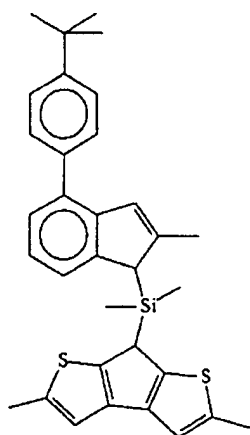
Synthese von Chlor(2-methyl-4-tert.-butylphenyl-1-indenyl)dimethylsilan



[0073] Eine 2,5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (4,99 mL, 12,48 mmol, n-BuLi:2-Me-4-(4'-tBuPh)-1-Ind = 1,05:1) wurde bei 0°C zu einer Suspension von 3,12 g 2-Methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-inden (MG = 262,39, 11,89 mmol) in 20 mL Et₂O getropft. Am Ende der Zugabe wurde die erhaltene gelborange Lösung auf Raumtemperatur kommen gelassen und 30 min gerührt. Dann wurde die auf 0°C vorgekühlte Lithiumsalzlösung bei 0°C mit einer Lösung von Me₂SiCl₂ (99%ig, 1,50 mL, d = 1,064, MG = 129,06, 12,24 mmol, Me₂SiCl₂/2-Me-4-(4'-tBuPh)IndLi = 1,02: 1) in 10 mL Et₂O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 1 h gerührt, wobei sich schließlich eine gelbe Suspension bildete. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende Rückstand wurde zur Entfernung des LiCl mit 50 mL Toluol extrahiert. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 40°C getrocknet, was ein oranges Öl als Produkt ergab (4,17 g). Ausbeute = 83,9%. Reinheit (gemäß ¹H-NMR) = 84,9 Gew.-%. Als Nebenprodukt lagen außerdem etwa 11% (gemäß ¹H-NMR) Bis(2-methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)dimethylsilan vor.

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃): 0.22 (s, 3H, Si-CH₃); 0.47 (s, 3H, Si-CH₃); 1.43 (s, 9H, t-Bu); 2.31 (d, 3H, J = 0.98 Hz, CH₃); 3.69 (s, 1H, CH); 6.88 (s, 1H, Cp-H); 7.17–7.57 (m, 7H, Ar),
m/z (%): 356 (40) [M⁺ + 2], 355 (31) [M⁺ + 1], 354 (100) [M⁺], 341 (27), 340 (20), 339 (67), 260 (19), 215 (24), 203 (28), 95 (36), 93 (98), 57 (34).

Synthese von 1-(2-Methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan

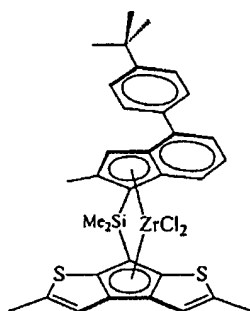


[0074] Eine 2,5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (4,11 mL, 10,28 mmol) wurde bei 0°C zu einer Suspension von 2,06 g 2,5-Dimethyl-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen (MG = 206,32, 9,98 mmol, n-BuLi:MeTh₂Cp = 1,03:1) in 25 mL Et₂O getropft. Die erhaltene braune Lösung wurde 30 min bei 0°C gerührt und dann bei derselben Temperatur mit einer Lösung von 4,17 g Chlor[2-methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indenyl]dimethylsilan (Reinheit gemäß ¹H-NMR = 84,9%, MG = 354,99, 9,97 mmol, 2-Me-4-(4'-tBuPh)IndSiMe₂Cl:MeTh₂Cp = 1:1) in 15 mL Et₂O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 30 min gerührt, wobei sich schließlich eine grüne Suspension bildete. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit 50 mL Toluol extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum getrocknet, was 5,82 g eines braunen Öls ergab, das sich gemäß ¹H-NMR-Spektroskopie als das gewünschte Produkt herausstellte (Reinheit gemäß ¹H-NMR = 89,8 Gew.-%, Ausbeute = 99,8%).

¹H-NMR (δ, ppm, CD₂Cl₂): -0.30 (s, 3H, Si-CH₃); -0.29 (s, 3H, Si-CH₃); 1.42 (s, 9H, t-Bu); 2.28 (d, 3H, J = 0.98 Hz, CH₃); 2.59 (bs, 3H, CH₃); 2.61 (bs, 3H, CH₃); 3.98 (s, 1H, CH); 4.09 (s, 1H, CH); 6.87 (m, 1H, Cp-H); 6.92 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.94 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 7.15–7.54 (m, 7H, Ar).

m/z (%): 524 (4) [M⁺], 265 (11), 264 (24), 263 (100), 235 (13), 57 (20).

Synthese von
Dimethylsilyl{(2-methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid



[0075] Eine 2,5 M Lösung von n-BuLi in Hexan (8,16 mL, 20,40 mmol) wurde bei 0°C zu einer ziegelroten Lösung von 5,82 g 1-[2-Methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)indenyl]-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan (Reinheit gemäß ¹H-NMR = 89,8 Gew.-%, MG = 524,85, 9,96 mmol, nBuLi:Ligand = 2,05:1) in 35 mL Et₂O getropft. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann bei derselben Temperatur mit einer Suspension von 2,32 g ZrCl₄ (MG = 233,03, 9,96 mmol, ZrCl₄:Ligand = 1:1) in 12 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wurde mit 60 mL Toluol versetzt, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde verworfen, während die in Toluol unlösliche Substanz mit CH₂Cl₂ gewaschen und dann getrocknet wurde, was ein oranges Pulver als Produkt ergab, das sich gemäß ¹H-NMR als der gewünschte Katalysator herausstellte (5,4 g, Ausbeute mit LiCl 79,2%).

[0076] Ein Aliquot dieses Pulvers (1,48 g) wurde sehr schnell mit 10 mL THF gewaschen: Der Rückstand, ein oranges Pulver (0,85 g) enthielt den gewünschten Katalysator, während das Filtrat (0,63 g) teilweise Zerset-

zung des Ausgangsliganden zeigte. Das orange Pulver (0,85 g) wurde dann mit 10 mL einer Mischung von Isobutanol und Toluol im Volumenverhältnis von etwa 1:1 gewaschen, was nach Trocknen 0,69 g des gewünschten Katalysators in LiCl-freier Form ergab. Das Filtrat zeigte auch in diesem Fall teilweise Zersetzung des Ausgangsliganden.

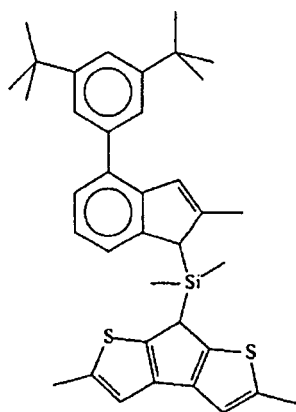
$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3): 1.16 (s, 3H, Si- CH_3); 1.32 (s, 12H, t-Bu und Si- CH_3); 2.34 (bs, 3H, CH_3); 2.41 (bs, 3H, CH_3); 2.59 (bs, 3H, CH_3); 6.62 (bs, 1H, CH); 6.75 (bs, 1H, CH); 6.87–7.65 (m, 8H, Cp-H und Ar).

Beispiel 2

Synthese von

Dimethylsilyl{(2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-2]

Synthese von 1-(2-Methyl-4-(3',5'-di-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan

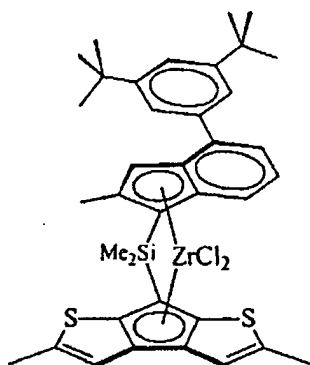


[0077] Eine 2,3 M Hexyllithium-Lösung (HexLi) in Hexan (6,40 mL, 14,72 mmol) wurde bei 0°C zu einer Suspension von 2,90 g 2,5-Dimethyl-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen (MG = 206,32, 14,06 mmol, HexLi:MeTh₂Cp = 1,05:1) in 25 mL Et₂O getropft. Die erhaltene braune Lösung wurde 1 h bei 0°C gerührt und dann bei derselben Temperatur mit einer Lösung von Chlor[2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butylphenyl)-1-indenyl]dimethylsilan (Probe von J. Schulte, MG = 411,11, 14,01 mmol, 2-Me-4-(3',5'-di-tBuPh)IndSiMe₂Cl:MeTh₂Cp = 1:1) in 20 mL Et₂O versetzt. Wegen der geringen Löslichkeit des Produkts in der Ether/Hexan-Mischung wurden 5 mL THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 16 h gerührt, wobei sich schließlich eine braune Suspension bildete. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit 20 mL Toluol extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum getrocknet, was 7,66 g eines orangen klebrigen Feststoffs ergab, der sich gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als das gewünschte Produkt herausstellte (Ausbeute = 94,1%, Reinheit etwa 90 Gew.-%). Der Ligand wurde als solcher ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CD_2Cl_2): -0.24 (s, 3H, Si- CH_3); -0.26 (s, 3H, Si- CH_3); 1.45 (s, 18H, t-Bu); 2.30 (s, 3H, CH_3); 2.60 (bs, 3H, CH_3); 2.62 (bs, 3H, CH_3); 4.00 (bs, 1H, CH); 4.06 (bs, 1H, CH); 6.86 (bs, 1H, Cp-H); 6.94 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.95 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.95 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 7.18–7.50 (m, 6H, Ar).

m/z (%): 581 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 376 (25), 319 (14), 265 (14), 264 (22), 263 (100), 248 (12), 235 (22), 205 (10), 57 (84), 41 (17).

Synthese von
Dimethylsilyl{(2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-2]



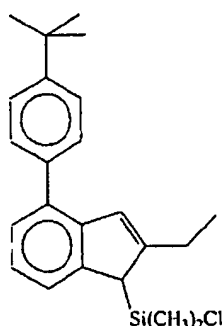
[0078] Eine 2,3 M HexLi-Lösung (4,61 mL, 10,60 mmol) wurde bei 0°C zu einer Lösung von 3,00 g 1-[2-Methyl-4-(3',5'-di-tert.-butylphenyl)indenyl]-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan (MG = 580,96, 5,16 mmol, HexLi:Ligand = 2,05:1) in 30 mL Et₂O getropft. Am Ende der Zugabe wurde die erhaltene dunkelbraune Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt, was schließlich eine hellbraune Suspension ergab. Dann wurde bei 0°C eine Suspension von 1,20 g ZrCl₄ (MG = 233,03, 5,15 mmol, ZrCl₄:Ligand = 1:1) in 20 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 16 h gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der rohe Rückstand mit 75 mL Toluol extrahiert. Das Extrakt wurde mit 55 mL einer Mischung von Isobutanol und Toluol im Volumenverhältnis von etwa 1:10 behandelt, 15 min bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde verworfen, während die in Isobutanol/Toluol unlösliche Substanz getrocknet wurde, was 2,20 g eines orangen Pulvers ergab, das sich gemäß ¹H-NMR als der gewünschte Komplex in LiCl-freier Form herausstellte (isolierte Ausbeute = 57,6%).

¹H-NMR (δ, ppm, CD₂Cl₂): 1.21 (s, 3H, Si-CH₃); 1.36 (s, 18H, t-Bu); 1.38 (s, 3H, Si-CH₃); 2.38 (s, 3H, CH₃); 2.46 (d, 3H, J = 1.17 Hz, CH₃); 2.64 (d, 3H, J = 1.17 Hz, CH₃); 6.71 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.86 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.87 (bs, 1H, Cp-H); 6.93–7.73 (m, 6H, Ar).

Beispiel 3

Synthese von
Dimethylsilyl{(2-ethyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-3]

Synthese von Chlor(2-ethyl-4'-tert.-butylphenyl-1-indenyl)dimethylsilan



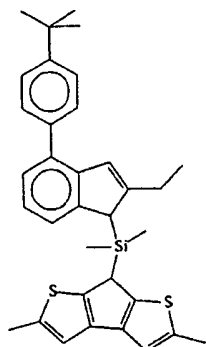
[0079] Eine 2,3 M HexLi-Lösung in Hexan (8,30 mL, 19,09 mmol, HexLi:2-Et-4-(4'-tBuPh)-1-Ind = 1,06:1) wurde bei 0°C zu einer Suspension von 5,0 g 2-Ethyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-inden (MG = 276,42, 18,09 mmol) in 50 mL Et₂O getropft. Am Ende der Zugabe wurde die erhaltene orange Lösung auf Raumtemperatur kommen gelassen und 1 h gerührt. Ein Aliquot dieser Lösung wurde mit CD₃OD gequenchet und getrocknet: Die damit verbundene ¹H-NMR-Analyse in CD₂Cl₂ zeigte vollständige Umsetzung des Ausgangsindens zu dem entsprechenden Lithiumsalz. Dann wurde die auf 0°C vorgekühlte Lithiumsalzlösung bei 0°C mit einer Lösung von Me₂SiCl₂ (99%ig, 2,20 mL, d = 1,064, MG = 129,06, 17,96 mmol, Me₂SiCl₂/2-Et-4-(4'-tBuPh)IndLi = 1:1) in 10 mL Et₂O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 1 h 30 min gerührt, wobei sich schließlich eine hellgelbe Suspension bildete. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende Rückstand wurde zur Entfernung des LiCl mit 50 mL Toluol extrahiert. Das Filtrat wurde im

Vakuum bei 40°C getrocknet, was einen klebrigen orangen Feststoff als Produkt ergab (6,60 g). Ausbeute = 99,6%.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3): 0.27 (s, 3H, Si-CH₃); 0.48 (s, 3H, Si-CH₃); 1.29 (t, 3H, J = 7.58 Hz, CH₃); 1.45 (s, 9H, t-Bu); 2.54–2.88 (m, 2H, CH₂); 3.83 (s, 1H, CH); 6.92 (s, 1H, Cp-H); 7.20–7.59 (m, 7H, Ar).

m/z (%): 370 (22) [$\text{M}^+ + 2$], 369 (18) [$\text{M}^+ + 1$], 368 (55) [M^+], 355 (11), 353 (27), 275 (17), 274 (23), 219 (14), 217 (14), 215 (17), 202 (18), 95 (36), 93 (100), 57 (47), 41 (14).

Synthese von 1-(2-Ethyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan

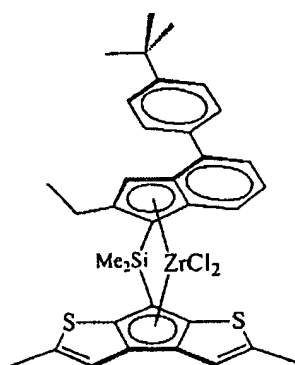


[0080] Eine 2,3 M HexLi-Lösung in Hexan (4,40 mL, 10,12 mmol) wurde bei 0°C zu einer Suspension von 2,07 g 2,5-Dimethyl-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen (MG = 206,32, 10,03 mmol, HexLi:MeTh₂Cp = 1,01:1) in 30 mL Et₂O getropft. Die erhaltene braune Lösung wurde 1 h bei 0°C gerührt und dann bei derselben Temperatur mit einer Lösung von 3,71 g Chlor[2-ethyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indenyl]dimethylsilan (MG = 369,02, 10,05 mmol, 2-Et-4-(4'-tBuPh)IndSiMe₂Cl: MeTh₂Cp = 1:1) in 25 mL Et₂O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 16 h gerührt, wobei sich schließlich eine grünbraune Suspension bildete. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit 40 mL Toluol extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum getrocknet, was 5,70 g eines braunen klebrigen Feststoffs ergab (Reinheit gemäß $^1\text{H-NMR}$ = 91,3 Gew.-%, isolierte Ausbeute = 96,30. Außerdem lagen etwa 8,7 Gew.-% des Ausgangsstoffs 2,5-Dimethyl-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen vor.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CD_2Cl_2): -0.29 (s, 3H, Si-CH₃); -0.30 (s, 3H, Si-CH₃); 1.26 (t, 3H, J = 7.58 Hz, CH₃); 1.44 (s, 9H, t-Bu); 2.44–2.75 (m, 2H, CH₂); 2.59 (bs, 3H, CH₃); 2.61 (bs, 3H, CH₃); 4.07 (bs, 2H, CH); 6.90 (s, 1H, Cp-H); 6.92 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.94 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 7.06–7.56 (m, 7H, Ar).

Synthese von

Dimethylsilyl[(2-ethyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)]zirconiumdichlorid [C-3]



[0081] Eine 2,3 M HexLi-Lösung (4,61 mL, 10,60 mmol) wurde bei 0°C zu einer Lösung von 2,86 g 1-[2-Ethyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)indenyl]-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan (MG = 538,88, 5,31 mmol, HexLi:Ligand = 2:1) in 30 mL Et₂O getropft. Die erhaltene braune Lösung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 2 h gerührt. Dann wurde eine Suspension von 1,24 g ZrCl₄ (MG = 233,03, 5,32 mmol, ZrCl₄:Ligand = 1:1) in 30 mL Toluol zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wurde mit 50 mL einer Mischung von Isobutanol und Toluol im Volumenverhältnis von etwa 1:3 behandelt, 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde verworfen, während die in Isobutanol/Toluol unlösliche Substanz

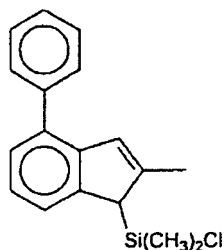
getrocknet wurde, was 1,75 g eines orangen Pulvers ergab, das sich gemäß $^1\text{H-NMR}$ als der gewünschte Katalysator in LiCl-freier Form herausstellte (isolierte Ausbeute = 46,90).

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CD_2Cl_2): 0.11 (s, 6H, Si- CH_3); 1.17 (t, 3H, $J = 7.34$ Hz, CH_3); 1.38 (s, 9H, t-Bu); 2.46 (d, 3H, $J = 1.17$ Hz, CH_3); 2.62 (d, 3H, $J = 1.17$ Hz, CH_3); 2.53–2.94 (m, 2H, CH_2); 6.68 (q, 1H, $J = 1.17$ Hz, CH); 6.82 (q, 1H, $J = 1.17$ Hz, CH); 6.92–7.74 (m, 8H, Cp-H und Ar).

Vergleichsbeispiel 4

Synthese von Dimethylsilyl{(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-4]

Synthese von Chlor(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-dimethylsilan

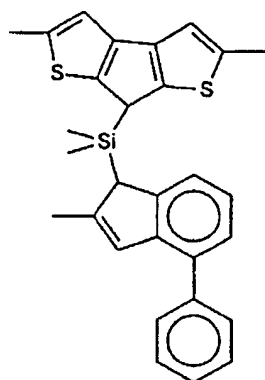


[0082] Eine 2,5 M Lösung von n-BuLi in Hexan (4,85 mL, 12,12 mmol) wurde bei 0°C zu einer Suspension von 2,50 g 2-Methyl-4-phenylinden (Boulder Scientific Company, MG = 206,29, 12,12 mmol, n-BuLi:2-Me-4-Ph-Ind = 1:1) in 30 mL Ether gegeben. Die erhaltene Mischung wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich schließlich eine orange Lösung bildete. Diese Lösung wurde wieder auf 0°C abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 1,58 mL Dichlordimethylsilan (Aldrich, MG = 129,06, $d = 1,064$, 13,03 mmol, Mc_2SiCl_2 :2-Me-4-Ph-Ind = 1,08:1) in 20 mL Ether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 1 h gerührt. Die schließlich erhaltene strohgelbe Suspension wurde unter Vakuum aufkonzentriert, wonach der Rückstand mit 50 mL Toluol extrahiert wurde. Das Extrakt wurde unter Vakuum getrocknet, was 3,36 g eines strohgelben Feststoffs ergab, der durch GC-MS-Analyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert wurde. Ausbeute = 92,8.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3): 0.24 (s, 3H, Si- CH_3); 0.48 (s, 3H, Si- CH_3); 2.31 (d, 3H, CH_3 , $J = 0.78$ Hz); 3.70 (bs, 1H, CH); 6.85 (m, 1H, CH, $J = 0.78$ Hz); 7.19–7.59 (m, 8H, Ar).

m/z (%): 300 (26) [$\text{M}^+ + 2$], 299 (18) [$\text{M}^+ + 1$], 298 (72) [M^+], 205 (23), 204 (45), 203 (28), 202 (32), 189 (15), 165 (13), 95 (35), 93 (100).

Synthese von (2-Methyl-4-phenylindenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan



[0083] Eine 2,5 M Lösung von n-BuLi in Hexan (2,72 mL, 6,80 mmol) wurde bei -20°C zu einer Lösung von 1,40 g 2,5-Dimethyl-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen (MG = 206,32, 90,7%ig, 6,15 mmol, n-BuLi:MeTh₂Cp = 1,1:1) in 30 mL Ether gegeben. Die erhaltene Mischung wurde noch 1 h bei 0°C gerührt, wobei sich schließlich eine dunkelbraune Suspension bildete. Diese Suspension wurde wieder auf -20°C abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 1,90 g Chlor(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)dimethylsilan (MG = 298,89, 6,37 mmol, (2-Me-4-Ph-1-Ind)SiMe₂Cl:MeTh₂Cp = 1,04:1) in 20 mL Ether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 2 h gerührt. Die schließlich erhaltene dunkle Lösung (fast schwarz) wurde unter Vakuum aufkonzentriert, wonach der Rückstand mit 50 mL Toluol extrahiert wurde, was ein öliges Produkt ergab, welches unter Rühren bei 30°C mit 30 mL Pentan behandelt wurde. Nach 15 min

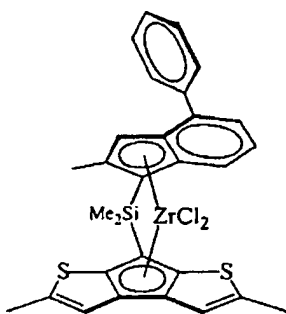
Rühren bildete sich ein pulveriger Feststoff, der abfiltriert wurde. Nach Trocknen im Vakuum wurden 2,03 g eines braunen Produkts gewonnen.

Reinheit (gemäß GC-MS) = 83,8%. Ausbeute des reinen Produkts = 59,0%

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3): -0.35 (s, 3H, Si-CH_3); -0.32 (s, 3H, Si-CH_3); 2.23 (d, 3H, CH_3 , $J = 0.78$ Hz); 2.55 (bs, 3H, CH_3); 2.58 (bs, 3H, CH_3); 3.96 (s, 1H, CH); 4.04 (s, 1H, CH); 6.82 (q, 1H, CH, $J = 0.78$ Hz); 6.86 (q, 1H, CH, $J = 1.17$ Hz); 6.88 (q, 1H, CH, $J = 1.17$ Hz); 7.13 – 7.59 (m, 8H, Ar).

m/z (%): 469 (10) [$\text{M}^+ + 1$], 468 (24) [M^+], 264 (28), 263 (100), 248 (14), 247 (21), 235 (20), 205 (13), 203 (16), 190 (10), 59 (14).

Synthese von Dimethylsilyl{(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-4]



[0084] Eine Lösung von 2,58 g (5,5 mmol) (2-Methyl-4-phenyl-1-indenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan in 40 mL Ether wurde bei -70°C mit 7,0 mL einer 1,6 M n-BuLi-Lösung (11,2 mmol) behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das erhaltene Dilithiumsalz in Hexan suspendiert. Nach Abkühlen auf -70°C wurden 1,28 g (5,5 mmol) ZrCl_4 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wonach der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen, getrocknet und schließlich aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wurde. Ausbeute 1,65 g (48%). Die Titelverbindung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

Beispiel 5

Synthese von Dimethylsilyl{(1-(2-methyl-4-naphthylindenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-5]

Synthese von Chlor(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)dimethylsilan



[0085] Eine 1,5 M MeLi-Lösung in Et_2O (9,90 mL, 14,85 mmol, MeLi:2-Me-4-Naphthyl-1-inden = 1:1) wurde bei 0°C zu einer Lösung von 3,88 g 2-Methyl-4-naphthylinden (MG = 256,35, 98%ig, 14,83 mmol) in 45 mL Et_2O getropft. Am Ende der Zugabe wurde eine hellgelbe Lösung erhalten. Letztere wurde 15 min bei 0°C gehalten und dann auf Raumtemperatur kommen gelassen. Nach 1 h Rühren wurde ein Aliquot der Suspension entnommen, mit D_2O behandelt und getrocknet: seine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse in CD_2Cl_2 zeigte vollständige Umsetzung von 2-Methyl-4-naphthylinden zu einem Gemisch von 1-Deuterium-2-methyl-4-naphthyl-1-inden und 1-Deuterium-2-methyl-7-naphthyl-1-inden im Verhältnis 70:30 (siehe nachstehende $^1\text{H-NMR}$ -Analyse). Das erwartete Lithiumsalz wurde quantitativ erhalten. Es wurde dann bei 0°C zu einer ebenfalls auf 0°C vorgekühlten Lösung von Me_2SiCl_2 (98%ig, 1,96 g, d = 1,064, MG = 129,06, 14,88 mmol, Me_2SiCl_2 :2-Me-4-Naphthyl-1-IndLi = 1:1) in 30 mL Et_2O gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 20 h gerührt, wobei sich schließlich eine weiße Suspension bildete. Danach zeigte eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse die vollständige Umsetzung des Ausgangsstoffs. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende

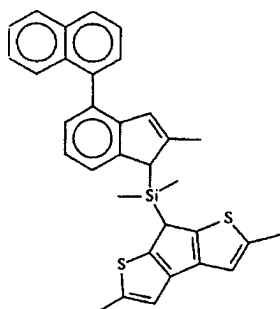
Rückstand wurde zur Entfernung des LiCl mit 50 mL Toluol extrahiert. Das hellgelbe Filtrat wurde im Vakuum bei 40°C getrocknet, was einen hellgelben Feststoff als Produkt ergab, der durch NMR-Spektroskopie analysiert wurde (5,28 g). Diese zeigte das Vorliegen des gewünschten Produkts in Form eines Gemischs von zwei Diastereomeren im Verhältnis 1 (1):1,4 (2), wahrscheinlich aufgrund von blockierter Rotation um die C4-Naphthylbindung. Rohausbeute = 100% Das Produkt wurde als solches ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CD_2Cl_2): 0.28 (s, 3H, Si-CH₃, 1); 0.35 (s, 3H, Si-CH₃, 2); 0.48 (s, 3H, Si-CH₃, 1); 0.53 (s, 3H, Si-CH₃, 2); 2.20 (m, 3H, J = 0.78 Hz, CH₃, 2); 2.22 (m, 3H, J = 0.78 Hz, CH₃, 1); 3.76 (s, 1H, CH, 2); 3.77 (s, 1H, CH, 1); 6.18 (m, 1H, Cp-H, 2); 6.28 (m, 1H, Cp-H, 1); 7.26–7.98 (m, 20H, Ar, 1 und 2).

NOESY (CD_2Cl_2) $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 0.28, 0.48/3.77 (Si-CH₃/CH, 1); 0.35, 0.53/3.76 (Si-CH₃/CH, 2); 2.22/3.77 (CH₃/CH, 1); 2.20/3.76 (CH₃/CH, 2); 2.22/6.28 (CH₃/Cp-H, 1); 2.20/6.18 (CH₃/Cp-H, 2); 6.28/7.59–7.80 (Cp-H/H7, 1); 6.18/7.59–7.80 (Cp-H/H7, 2).

COSY (CD_2Cl_2) $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 2.22/3.77 (CH₃/CH, 1); 2.20/3.76 (CH₃/CH, 2); 2.22/6.28 (CH₃/Cp-H, 1); 2.20/6.18 (CH₃/Cp-H, 2).

Synthese von 1-(2-Methyl-4-naphthylindenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan



[0086] Eine 2,5 M Lösung von n-BuLi in Hexan (5,40 mL, 13,50 mmol) wurde bei 0°C unter Rühren zu einer Suspension von 2,81 g 2,5-Dimethyl-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen (99%ig, MG = 206,32, 13,48 mmol, n-BuLi:MeTh₂Cp = 1,00:1) in 40 mL Et₂O in einem 100-mL-Schlenkkolben getropft. Die erhaltene dunkelbraune Suspension wurde 1 h bei 0°C gerührt, dann auf –20°C abgekühlt und langsam zu einer Lösung von 4,71 g Chlor(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)dimethylsilan (MG = 348,95, 13,50 mmol, 2-Me-4-Naphthyl-IndSiMe₂Cl:MeTh₂Cp = 1:1) in 30 mL ebenfalls auf –20°C vorgekühltem Et₂O gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei –20°C gehalten und dann auf Raumtemperatur kommen gelassen und 2 h gerührt. Nach Zugabe von CH₃OH (1 mL) schlug die Suspension von braun nach gelb um. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der Rückstand mit 50 mL Toluol extrahiert, was 6,64 g eines pechbraunen Feststoffs ergab. Da die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse in CD_2Cl_2 das Vorliegen von unerwünschten Nebenprodukten zeigte, wurde der Feststoff zunächst mit Pentan und dann mit Et₂O gewaschen, was nach Trocknen 2,01 g eines weißen Pulvers ergab, das durch NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analyse analysiert wurde. Das Produkt erwies sich als ein Gemisch von zwei Diastereomeren im Verhältnis von 1 (1):1,4 (2), wahrscheinlich aufgrund von blockierter Rotation um die C4-Naphthylbindung. Isolierte Ausbeute 28,7%. Reinheit 97,3 gemäß GC/MS. Gemäß GC/MS lag Bis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)dimethylsilan in einer Menge von 1,1 Gew.-% vor.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CD_2Cl_2): –0.25 (s, 3H, Si-CH₃, 1); –0.22 (s, 3H, Si-CH₃, 2); –0.21 (s, 3H, Si-CH₃, 1); –0.16 (s, 3H, Si-CH₃, 2); 2.21 (d, 3H, J = 0.98 Hz, CH₃, 2); 2.23 (d, 3H, J = 0.98 Hz, CH₃, 1); 2.64 (m, 6H, CH₃, 1 und 2); 2.66 (m, 6H, CH₃, 2 und 1); 4.10 (s, 2H, CH, H1, 1 und 2); 4.16 (s, 1H, CH, 1); 4.22 (s, 1H, CH, 2); 6.26 (m, 1H, Cp-H, 2); 6.36 (m, 1H, Cp-H, 1); 6.97–7.01 (m, 4H, CH, 1 und 2); 7.27–8.03 (m, 20H, Ar, 1 und 2).

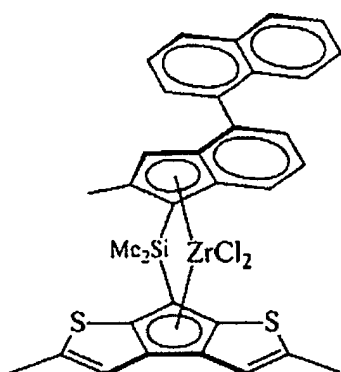
NOESY (CD_2Cl_2) $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = –0.25/2.23 (Si-CH₃/CH₃, 1); –0.22/2.21 (Si-CH₃/CH₃, 2); –0.25, –0.22, –0.21, –0.16/4.10 (Si-CH₃/CH, H1, 1 und 2); –0.25, –0.21/4.16 (Si-CH₃/CH, 1); –0.22, –0.16/4.22 (Si-CH₃/CH, 2); 2.21, 2.23/4.10 (CH₃/CH, H1, 1 und 2); 2.23/4.16 (CH₃/CH, 1); 2.21/4.22 (CH₃/CH, 2); 2.64, 2.66/6.97–7.01 (CH₃/CH, 1 und 2).

COSY (CD_2Cl_2) $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 2.21, 2.23/4.10 (CH₃/CH, H1, 1 und 2); 2.23/6.36 (CH₃/Cp-H, 1); 2.21/6.26 (CH₃/Cp-H, 2); 2.64, 2.66/4.16 (CH₃/CH, 1); 2.64, 2.66/4.22 (CH₃/CH, 2); 4.10/6.26, 6.36 (CH, H1/Cp-H, 1 und 2); 4.16/6.97–7.01 (CH/CH, 1); 4.22/6.97–7.01 (CH/CH, 2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm, CD_2Cl_2): –8.04 (Si-CH₃, 1C, 2); –7.92 (Si-CH₃, 1C, 1); –7.54 (Si-CH₃, 1C, 2); –7.46 (Si-CH₃, 1C, 1); 16.26 (CH₃ in MeTh₂Cp, 4C, 1 und 2); 17.92 (CH₃ in 2, 2C, 1 und 2); 39.77 (CH in MeTh₂Cp, 1C, 1); 39.87 (CH in MeTh₂Cp, 1C, 2); 47.43 (CH, 1C, 1); 47.46 (CH, 1C, 2); 116.82 (CH in MeTh₂Cp, 2C, 1); 116.91 (CH in MeTh₂Cp, 2C, 2); 126.82 (Cp-H, 1C, 1); 126.91 (Cp-H, 1C, 2); 122.63–128.56 (Ar, 20 CH, 1 und 2); 132.39–147.86 (Ar, 20 C, 1 und 2). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch ein DEPT-Experiment.

m/z (%): 519 (19) [M⁺ + 1], 518 (43) [M⁺], 314 (29), 313 (100), 297 (14), 264 (18), 263 (88), 235 (16), 204 (13), 203 (15).

Synthese von Dimethylsilandiyl{(2-methyl-4-naphthylindenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta(1,2-b:4,3-b')dithiophen)}zirconiumdichlorid [C-5]



[0087] Eine 2,5 M Lösung von n-BuLi in Hexan (3,40 mL, 8,50 mmol) wurde bei 0°C zu einer gelbbraunen Suspension von 2,16 g 1-(2-Methyl-4-naphthylindenyl)-7-(2,5-dimethylcyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen)dimethylsilan (MG = 518,81, 4,16 mmol, nBuLi:Ligand = 2,04:1) in 40 mL Et₂O getropft. Die erhaltene braune Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen und 1 h gerührt. Dann wurde die Lösung auf 0°C abgekühlt und langsam mit einer ebenfalls zuvor auf 0°C abgekühlten Suspension von 0,97 g ZrCl₄ (MG = 233, 03, 4, 16 mmol, ZrCl₄:Ligand = 1:1) in 20 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, was schließlich eine dunkelorange Suspension ergab. Der nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum erhaltene rotbraune Feststoff wurde bei Raumtemperatur mit 30 mL einer Mischung von Isobutanol und Toluol im Volumenverhältnis von 1:5 behandelt. Nach 15 min Rühren wurde die Suspension auf einer G3-Fritte filtriert: das Filtrat wurde verworfen, während der Rückstand bei Raumtemperatur 8 h im Vakuum getrocknet wurde, was ein oranges Pulver als Produkt ergab (1,41 g, LiCl-frei). Isolierte Ausbeute 49,9.

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃): 1.22 (s, 3H, Si-CH₃); 1.42 (s, 3H, Si-CH₃); 2.32 (s, 3H, CH₃ in 2); 2.51 (s, 3H, CH₃ in Me₂ThCp); 2.61 (s, 3H, CH₃ in Me₂ThCp); 6.45 (s, 1H, Cp-H); 6.70 (s, 1H, CH); 6.79 (s, 1H, CH); 7.00–7.95 (m, 10H, Ar).

Polymerisationsbeispiele 6–12 und Vergleichsbeispiele 13–14

[0088] Bei dem Cokatalysator Methylalumoxan (MAO) handelte es sich um ein Handelsprodukt, das in Lieferform verwendet wurde (Witco AG, 10 gew./vol.-%ige Lösung, Al-Gehalt 1,7 M). Zur Herstellung der Katalysatormischung wurde die gewünschte Menge des Metallocens mit der richtigen Menge der MAO-Lösung (Al/Zr-Verhältnis = 500) gelöst und die erhaltene Lösung vor der Einspeisung in den Autoklaven 10 min bei Umgebungstemperatur gerührt.

Polymerisation (allgemeine Vorschrift)

[0089] In einem 2,5-L-Mantelautoklaven aus Edelstahl mit Magnetrührer und 35-mL-Edelstahlfläschchen und Anschluß an ein Thermostat zur Temperaturregelung wurden nach vorheriger Reinigung durch Waschen mit einer Al(i-Bu)₃-Lösung in Hexangemisch und Trocknen bei 50°C in einem Propenstrom mit 2 mmol Al(i-Bu)₃ (als 1 M Lösung in Hexan) und 600 g Propylen vorgelegt. Der Autoklav wurde dann auf die Polymerisationstemperatur (Tp) temperiert, wonach die Katalysator/Cokatalysator-Mischung enthaltende Toluollösung mittels Stickstoffdruck durch das Edelstahlfläschchen in den Autoklaven eingespeist und bei konstanter Temperatur 1 Stunde polymerisiert wurde. Die Polymerisation wurde durch Einpressen von CO in den Reaktor gestoppt. Nach Ablassen von nicht umgesetztem Monomer und Abkühlen des Reaktors auf Raumtemperatur wurde das Polymer unter vermindertem Druck bei 60°C getrocknet.

[0090] Die Polymerisationsbedingungen und die Charakterisierungsdaten der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 1 aufgeführt.

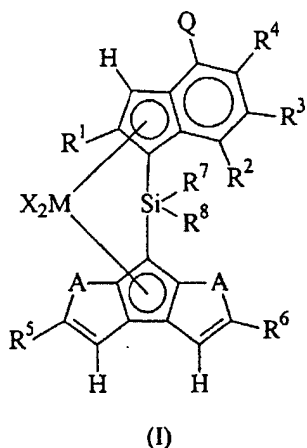
Tabelle 1

Bsp.	Metallocen		Tp °C	Aktivität (kg/(g _{Kat} ×h))	I.V. (dL/g)	Tm (°C)	mm %
	Typ	mg					
6	C-1	0,5	60	140	1,5	147	94,6
7	C-1	0,5	70	240	1,1	145	94,2
8	C-2	0,5	60	60	1,9	150	n.v.
9	C-2	0,5	70	80	1,4	145	n.v.
10	C-3	0,5	60	120	1,5	150	n.v.
11	C-3	0,5	70	224	1,1	147	n.v.
12	C-5	0,5	70	60	1,2	156	n.v.
13*	C-4	1	60	100	1,3	146	94,1
14*	C-4	0,5	70	126	1,0	143	93,9

* Zum Vergleich
n.v. = nicht verfügbar

Patentansprüche

1. Metallocenverbindung der Formel (I):



worin:

M aus der Gruppe bestehend aus Zirkonium, Titan und Hafnium stammt;

X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine R-, OR-, OR'O-, OSO₂CF₃-, OCOR-, SR-, NR₂- oder PR₂-Gruppe, worin die Substituenten R lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, bedeuten und der Substituent R' einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkyliden, C₆-C₂₀-Aryliden, C₇-C₂₀-Alkylaryliden und C₇-C₂₀-Arylalkyliden bedeutet, steht;

R¹ für einen linearen C₁-C₂₀-Alkylrest steht;

R² für ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkylrest steht;

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen oder gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können;

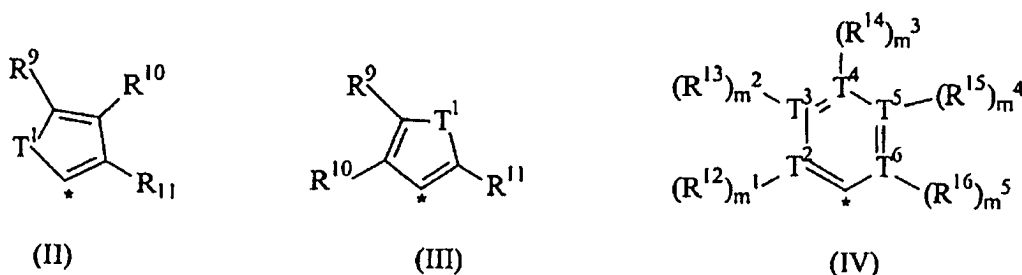
R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder

ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen;

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen;

A gleich oder verschieden ist und für ein Schwefelatom (S) oder ein Sauerstoffatom (O) steht;

Q für einen Rest der Formel (II), (III) oder (IV) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:



worin:

T¹ für ein Schwefelatom (S), ein Sauerstoffatom (O) oder eine Gruppe NR, worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, steht;

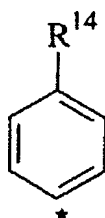
R⁹, R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen; oder R⁹ und R¹⁰ gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können; T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ gleich oder verschieden sind und für Kohlenstoffatome (C) oder Stickstoffatome (N) stehen; m¹, m², m³, m⁴ und m⁵ für 0 oder 1 stehen; genauer gesagt stehen m¹, m², m³, m⁴ und m⁵ jeweils für 0, wenn das entsprechende T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ für ein Stickstoffatom steht, und für 1, wenn das entsprechende T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ für ein Kohlenstoffatom steht;

R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylreste, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, stehen; oder zwei vicinale Substituenten R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ gemeinsam einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden können; mit den Maßgaben, daß mindestens einer der Substituenten R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ von Wasserstoffatomen verschieden ist und höchstens zwei der Symbole T², T³, T⁴, T⁵ und T⁶ für Stickstoffatome stehen.

2. Metallocenverbindung nach Anspruch 1, in der M für Zirkonium oder Hafnium steht; X für ein Halogenatom oder eine R-, OR'O- oder OR-Gruppe, worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt, steht; R⁵ und R⁶ für einen C₁-C₂₀-Alkylrest stehen und R⁷ und R⁸ für C₁-C₂₀-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylreste stehen.

3. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der in den Resten der Formel (II) und (III) T¹ für Sauerstoff oder Schwefel steht; R⁹ und R¹⁰ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Alkylrest stehen oder einen kondensierten gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden und R¹¹ für ein Wasserstoffatom steht.

4. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der Q für einen Rest der Formel (IVa) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

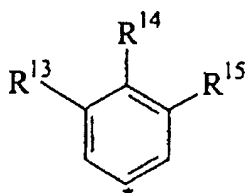


(IVa)

worin: der Substituent R^{14} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt, mit der Maßgabe, daß er von einem Wasserstoffatom verschieden ist.

5. Metallocenverbindung nach Anspruch 4, in der R^{14} für einen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkyl- oder C_6 - C_{20} -Arylrest steht.

6. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der Q für einen Rest der Formel (IVb) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:



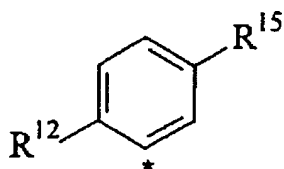
(IVb)

worin:

die Substituenten R^{13} und R^{15} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind und R^{14} für ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe R^{18} oder OR^{18} , worin R^{18} einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkyl- oder C_6 - C_{20} -Arylrest, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–17 des Periodensystems der Elemente enthält, bedeutet, steht.

7. Metallocenverbindung nach Anspruch 6, in der R^{13} und R^{15} für einen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest oder einen CF_3 -Rest stehen und R^{14} für ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe OR^{18} , worin R^{18} einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkyl- oder C_6 - C_{20} -Arylrest bedeutet, steht.

8. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der Q für einen Rest der Formel (IVc) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:



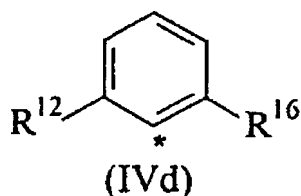
(IVc)

worin:

die Substituenten R^{12} und R^{15} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind.

9. Metallocenverbindung nach Anspruch 8, in der R^{12} und R^{15} für einen linearen, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest stehen.

10. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der Q für einen Rest der Formel (IVd) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

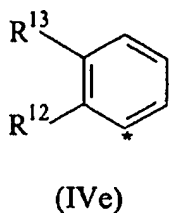


worin:

die Substituenten R^{12} und R^{16} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind.

11. Metallocenverbindung nach Anspruch 10, in der R^{12} und R^{16} für lineare, gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_{20} -Alkylreste stehen.

12. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der Q für einen Rest der Formel (IVe) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:



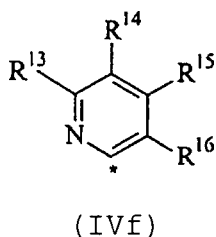
worin:

die Substituenten R^{12} und R^{13} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß sie von Wasserstoffatomen verschieden sind.

13. Metallocenverbindung nach Anspruch 12, in der R^{12} und R^{13} für lineare, gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_{20} -Alkylreste stehen oder einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden.

14. Metallocenverbindung nach Anspruch 12 oder 13, in der R^{12} und R^{13} einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden.

15. Metallocenverbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der Q für einen Rest der Formel (IVf) steht, der an der mit dem Symbol * markierten Position an das Indenyl gebunden ist:

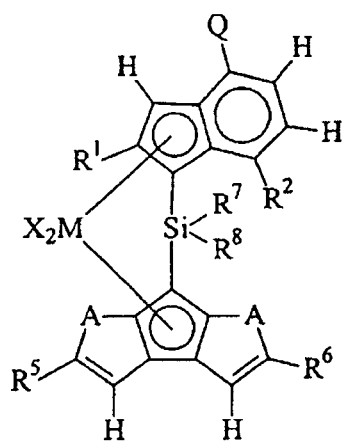


worin:

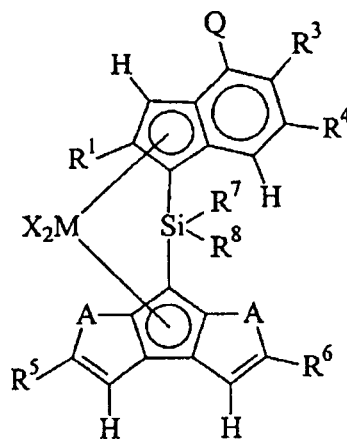
R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} von einem Wasserstoffatom verschieden ist.

16. Metallocenverbindung nach Anspruch 15, in der R^{15} und R^{16} für Wasserstoffatome stehen und R^{13} und R^{14} für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Alkylrest stehen oder einen gesättigten oder ungesättigten kondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus den Gruppen 13–16 des Periodensystems der Elemente enthält und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, bilden.

17. Metallocenverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 mit der Formel (Ia) oder (Ib):



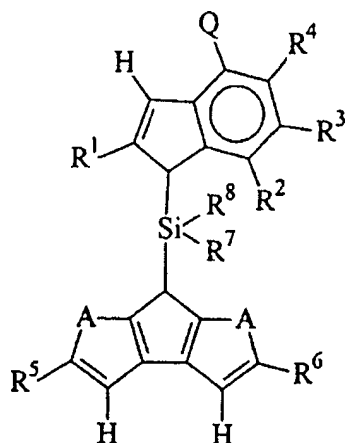
(Ia)



(Ib)

worin M, X, R¹, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A und Q die in einem der Ansprüche 1–16 angegebene Bedeutung besitzen; R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁–C₂₀-Alkylrest steht und R³ und R⁴ gemeinsam einen kondensierten gesättigten aliphatischen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

18. Verbindung der Formel (V)

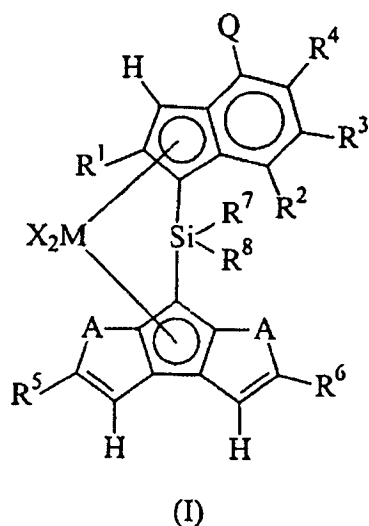


(V)

und deren Doppelbindungsisomer; worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A und Q die in einem der Ansprüche 1–16 angegebene Bedeutung besitzen.

19. Katalysator für die Polymerisation von alpha-Olefinen, erhältlich durch Inberührungbringen:

a) einer Metallocenverbindung der Formel (I):

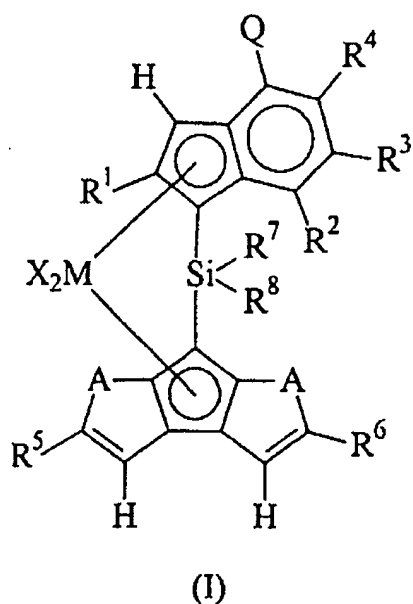


worin M, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A und Q die in einem der Ansprüche 1–16 angegebene Bedeutung besitzen;

b) eines Alumoxans und/oder einer zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigten Verbindung und
c) gegebenenfalls einer Organoaluminiumverbindung.

20. Verfahren zur Polymerisation eines oder mehrerer alpha-Olefine der Formel CH₂ = CHZ, worin Z für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe steht, bei dem man ein oder mehrere der alpha-Olefine unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysatorsystem, das durch Inberührungbringen:

a) einer Metallocenverbindung der Formel (I):



worin M, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A und Q die in einem der Ansprüche 1–16 angegebene Bedeutung besitzen;

b) eines oder mehrerer Alumoxane und/oder einer oder mehrerer zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigter Verbindungen und
c) gegebenenfalls einer Organoaluminiumverbindung erhältlich ist, in Berührung bringt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem man die alpha-Olefine aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen und 1-Buten auswählt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem man Propylen mit Ethylen oder höheren alpha-Olefinen copolymerisiert.

23. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem man Ethylen mit höheren alpha-Olefinen copolymerisiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen