



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 651 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 4/42
C 08 F 10/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

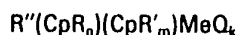
(21)	DD C 08 F / 344 408 4	(22)	14. 07. 89	(44)	30. 04. 92
(31)	220,007	(32)	15. 07. 89	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Razavi, Abbas, IR; Ewen, John A., US
(73) FINA TECHNOLOGY INC., Dallas, Texas 76206, US
(74) Felke und Walter, Patentanwälte, Am Stadtpark 2-3, O - 1156 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Erzeugung von syndiotaktischen Polyolefinen mit einer breiten Verteilung der relativen Molekülmasse

(55) Polyolefine, syndiotaktische; Polymerisierung; Olefinpolymerisation; Molekülmassenverteilung; Metallocen-Katalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von syndiotaktischen Polyolefinen mit einer breiten Verteilung der relativen Molekülmassen. Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator weist zwei verschiedene Brückenmetallocene auf. Der Katalysator wird im allgemeinen durch die Formel



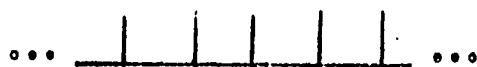
beschrieben, worin Cp jeweils ein Cyclopentadienyl- oder ein substituierter Cyclopentadienylring ist; R_n und R'_m jeweils gleich oder verschieden sind und ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen; R'' eine Strukturbrücke zwischen den beiden Cp-Ringen ist, die dem Katalysator Stereorigidität verleiht; Me ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente ist; Q jeweils ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen ist; $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$; $1 \leq m \leq 4$; und worin R'_m so ausgewählt ist, daß (CpR'_m) ein sterisch anderer Ring als (CpR_n) ist. Dieser Katalysator wird in eine Polymerisationsreaktionszone, die ein Olefinmonomeres enthält, eingeführt und die Reaktionszone unter Polymerisationsreaktionsbedingungen gehalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von syndiotaktischen Polyolefinen mit einer breiten Verteilung der relativen Molekülmassen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es umfaßt:
 - a) den Einsatz von mindestens zwei verschiedenen Metallocenkatalysatoren, die durch die Formel $R''(CpR_n)(CpR'_m)MeQ_k$ beschrieben werden, worin Cp jeweils ein Cyclopentadienyl- oder ein substituierter Cyclopentadienylring ist; R_n jeweils gleich oder verschieden ist und ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt; R'_m jeweils gleich oder verschieden ist und ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt; R'' eine Strukturbrücke zwischen den beiden Cp-Ringen ist, die dem Katalysator Stereorigidität verleiht; Me ein Metall der Gruppe 4b, 5b oder 6b aus der Tabelle des Periodensystems der Elemente ist; Q jeweils ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen ist; $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$; $1 \leq m \leq 4$; worin R'_m so ausgewählt wird, daß (CpR'_m) ein sterisch anderer Ring ist als (CpR_n) ; und
 - b) Einführen des Katalysators in eine Polymerisationsreaktionszone, die ein Olefinmonomer enthält, und Halten der Reaktionszone unter Polymerisationsreaktionsbedingungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R'' ein Methyl-, Ethyl-, Ethylen-, Isopropyl-, Cyclopropyl-, Dimethylsilyl- oder ein Methylenradikal ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß $n \neq 0$ ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß $R''(CpR_n)(CpR'_m)$ ein Isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)-radikal bildet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R_m so ausgewählt wird, daß (CpR'_m) ein Fluorenyl-, Indenyl-, Tetra-, Tri- oder Dialkyl-substituiertes Cyclopentadienylradikal bildet, und R_n so ausgewählt wird, daß (CpR_n) ein Alkyl-substituiertes oder nichtsubstituiertes Cyclopentadienylradikal bildet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ferner eine Aluminiumverbindung umfaßt, die aus der aus Alumoxanen, Alkylaluminium und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen isolierten Komplex aus dem Metallocenkatalysator und der Aluminiumverbindung umfaßt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ferner das Vorpolymerisieren des Katalysators vor seinem Einführen in die Reaktionszone umfaßt, wobei der Schritt des Vorpolymerisierens das In-Kontakt-Bringen des Katalysators mit einem Olefinmonomer und einer Aluminiumverbindung umfaßt.

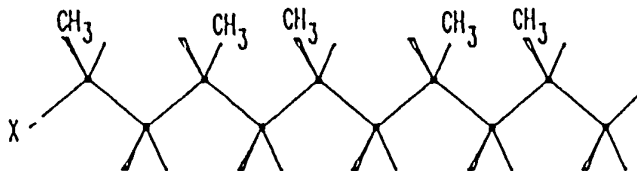
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von syndiotaktischen Polyolefinen mit breiter Verteilung der Molekülmassen unter Verwendung eines oder mehrerer neuer Katalysatoren.

Wie im Fachgebiet bekannt, sitzen syndiotaktische Polymere eine einzigartige stereochemische Struktur, in der monomere Einheiten mit enantiomorpher Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der makromolekularen Hauptkette abwechseln und regelmäßig aufeinanderfolgen. Syndiotaktisches Polypropylen wurde zuerst von Natta et al. in US 3.258.455 offenbart. Die Gruppe von Natta gewann syndiotaktisches Polypropylen unter Einsatz eines Katalysators, der aus Titaniumtrichlorid und Diethylaluminiummonochlorid hergestellt war. Ein späteres Patent von Natta et al., US 3.305.538, offenbart die Verwendung von Vanadiumtriäcetylacetonat oder halogenierten Vanadiumverbindungen in Verbindung mit organischen Aluminiumverbindungen für die Herstellung von syndiotaktischem Polypropylen. US 3.364.190 vom Emrick offenbart ein Katalysatorsystem, das aus feinverteiltem Titanium- oder Vanadiumtrichlorid, Aluminiumchlorid, einer Trialkylaluminium und einer Phosphor enthaltenden Lewis-Base besteht, als ein Katalysatorsystem, das syndiotaktisches Polypropylen erzeugt. Wie in diesen Patentreferenzen offenbart und im Fachgebiet bekannt, unterscheiden sich Struktur und Eigenschaften von syndiotaktischem Polypropylen signifikant von denen von isotaktischem Polypropylen. Die isotaktische Struktur wird typischerweise als eine solche beschrieben, bei der die Methylgruppen an die tertiären Kohlenstoffatome aufeinanderfolgender monomerer Einheiten auf der gleichen Seite einer hypothetischen Ebene in der gesamten Hauptkette des Polymers gebunden sind; beispielsweise befinden sich die Methylgruppen alle oberhalb oder unterhalb der Ebene. Wendet man die Fischersche Projektionsformel an, so ist die stereochemische Sequenz von isotaktischen Polypropylen wie folgt:

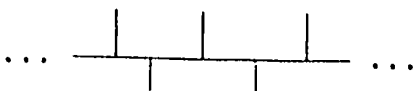


Ein anderer Weg zur Beschreibung der Struktur besteht in der Anwendung von NMR. Boveys NMR-Nomenklatur für eine isotaktische fünfwertige Pentade ist ... mmmm ..., wobei „m“ jeweils eine „Meso“-Dyade oder aufeinanderfolgende Methylgruppen auf der gleichen Seite der Ebene darstellt. Wie im Fachgebiet bekannt, senkt jede Abweichung oder Inversion in der Struktur der Kette den Grad der Isotaktizität und Kristallinität des Polymers.

Im Gegensatz zur isotaktischen Struktur sind syndiotaktische Polymere jene, bei denen die an die tertiären Kohlenstoffatome aufeinanderfolgender monomerer Einheiten in die Kette gebundenen Methylgruppen auf abwechselnden Seiten der Ebene des Polymers liegen. Syndiotaktisches Polypropylen wird in Zickzack-Darstellung wie folgt veranschaulicht:



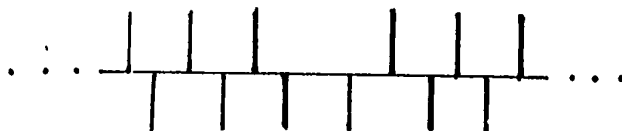
Bei Anwendung der Fischerschen Projektionsformel wird die Struktur eines syndiotaktischen Polymers folgendermaßen dargestellt:



In der NMR-Nomenklatur wird diese Pentade als ... rrrr ... beschrieben, worin „r“ jeweils eine „racemische“ Dyade darstellt, d. h. aufeinanderfolgende Methylgruppen auf abwechselnden Seiten der Ebene. Der Prozentsatz von r Dyaden in der Kette bestimmt den Grad der Syndiotaktizität des Polymers. Syndiotaktische Polymere sind kristallin und wie die isotaktischen Polymere unlöslich in Xylen. Diese Kristallinität unterscheidet sowohl syndiotaktische als auch isotaktische Polymere von einem ataktischen Polymer, das in Xylen löslich ist. Ein ataktisches Polymer weist keine regelmäßige Ordnung von Repetiereinheiten-Konfigurationen in der Polymerkette auf und bildet im wesentlichen ein wachsartiges Produkt.

Es ist zwar möglich, daß ein Katalysator alle drei Polymerarten erzeugt, aber wünschenswert, daß ein Katalysator vorwiegend isotaktisches oder syndiotaktisches Polymer mit sehr wenig ataktischem Polymer erzeugt. Katalysatoren, die isotaktische Polyolefine erzeugen, werden in den gleichfalls anhängigen US-Patenten mit den Anmeldeaktenzeichen 034,472, eingereicht am 3.4.1987; 096,075, eingereicht am 11.9.1987 und 095,755, eingereicht am 11.9.1987, offenbart. Diese Anmeldung offenbaren chirale, stereorigide Metallocen-katalysatoren, die Olefine polymerisieren, so daß isotaktische Polymere gebildet werden, und die besonders nützlich bei der Polymerisierung eines hochgradig isotaktischen Polypropylens sind. Durch die vorliegende Erfindung wird jedoch eine andere Klasse von Metallocen-katalysatoren zur Verfügung gestellt, die bei der Polymerisierung von syndiotaktischen Polyolefinen und insbesondere von syndiotaktischem Polypropylen nützlich sind.

Außer einem neu entdeckten Katalysator stellt die Erfindung auch syndiotaktisches Polypropylen mit einer neuen Mikrostruktur zur Verfügung. Es wurde entdeckt, daß die Katalysatorstruktur nicht nur die Bildung eines syndiotaktischen Polymers im Gegensatz zu einem isotaktischen Polymer, sondern offensichtlich auch Art und Anzahl der Abweichungen in der Kette von den sich hauptsächlich wiederholenden Einheiten im Polymer beeinflußt. Früher wurde angenommen, daß die zur Erzeugung von syndiotaktischem Polypropylen eingesetzten Katalysatoren die Kettenendkontrolle über den Polymerisationsmechanismus ausüben. Diese früher bekannten Katalysatoren wie die von Natta et al. in den oben angeführten Referenzen erzeugen vorwiegend syndiotaktische Polymere mit der Struktur



oder in NMR-Nomenklatur ... rrrrrmrrrrr ... Die NMR-Analyse für diese Struktur von syndiotaktischem Polypropylen wird dargestellt bei Zambelli et al., *Macromolecules*, Bd. 13, S. 267-270 (1980). Zambellis Analyse zeigt die Vorherrschaft der einzelnen Meso-Dyade über jede andere Abweichung in der Kette. Es wurde jedoch entdeckt, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren ein Polymer mit einer Mikrostruktur erzeugen, die sich von der vorher bekannten und offenbarten unterscheidet, und außerdem ein Polymer mit einem hohen Prozentsatz an racemischen Dyaden in der Struktur.

Durch die Erfindung wird ein Verfahren zur Polymerisierung von Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen zur Erzeugung eines Polymeren mit einer syndiotaktischen stereochemischen Konfiguration mit breiter Verteilung der syndiotaktischen stereochemischen Konfiguration mit breiter Verteilung der relativen Molekülmassen zur Verfügung gestellt. Das Verfahren, in dem ein neuer Katalysator verwendet wird, ist besonders nützlich bei der Polymerisierung von Propylen zur Bildung einer hochkristallinen, neuartigen Mikrostruktur von syndiotaktischem Polypropylen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung syndiotaktischer Polyolefine mit breiter Verteilung der relativen Molekülmasse zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen speziellen Katalysator, mit dessen Hilfe ein Polymer mit einem hohen syndiotaktischen Index und mit einer neuartigen syndiotaktischen Mikrostruktur erzeugt wird. Außerdem erhält man syndiotaktisches Polypropylen mit einer breiten Verteilung der relativen Molekülmassen. Besonders vorteilhaft ist die Möglichkeit zum „Maßschneidern“ der Merkmale des Polymeren, wie Schmelzpunkt, durch Variieren der Struktur des Katalysators.

Der eingesetzte Katalysator ist ein stereorigider Metallocenkatalysator, der durch die folgende Formel beschrieben wird.



worin Cp jeweils ein Cyclopentadienyl- oder ein substituierter Cyclopentadienylring ist; R_n und R'_m jeweils ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; R'' eine Strukturbrücke zwischen den beiden Cp-Ringen ist, die den Cp-Ringen Stereorigidität verleiht; Me ein Übergangsmetall ist; und Q jeweils ein Hydrocarbylradikal oder ein Halogen ist. Ferner wird R'_m so ausgewählt, daß (CpR'_m) ein sterisch anders substituierter Cyclopentadienylring ist als (CpR_n) . Es wurde entdeckt, daß die Verwendung eines Metallocenkatalysators mit sterisch unterschiedlichen Cyclopentadienylringen eher ein überwiegend syndiotaktisches Polymer erzeugt als ein isotaktisches Polymer.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung syndiotaktischer Polyolefine und insbesondere von syndiotaktischem Polypropylen besteht in dem Einsatz von mindestens zwei der durch die obige Formel beschriebenen Katalysatoren und dem Eintragen des Katalysators in eine ein Olefinmonomer enthaltende Polymerisationsreaktionszone. Außerdem können eine Elektronendonatorverbindung und/oder ein Cokatalysator wie Alumoxan in die Reaktionszone eingebracht werden. Ferner kann der Katalysator auch vor dem Eintragen in die Reaktionszone und/oder vor der Stabilisierung der Reaktionsbedingungen im Reaktor vopolymerisiert werden. Man erhält syndiotaktische Polyolefine mit einer breiten Verteilung der relativen Molekülmassen.

Es wurde des weiteren gefunden, daß die Merkmale des durch das hier beschriebene Polymerisationsverfahren erzeugten Polymeren durch Variieren der Polymerisationstemperatur oder der Katalysatorstruktur gesteuert werden konnten. Insbesondere wurde gefunden, daß eine höhere Polymerisationstemperatur ein syndiotaktisches Polymer mit einer gemischten Mikrostruktur ergab. Es wurde auch gefunden, daß die Schmelzpunkte des Polymers durch die Reaktionstemperatur, das Katalysator-Cokatalysator-Verhältnis und die Struktur des Katalysators beeinflußt werden. Eine höhere Reaktionstemperatur erzeugt im allgemeinen ein weniger kristallines Polymer mit einem niedrigen Schmelzpunkt. Ferner sind Polymerprodukte mit unterschiedlichen Schmelzpunkten durch Variieren der Katalysatorstruktur erzielbar.

Die Herstellung eines Brücken-Metallocenkatalysator erfolgt durch In-Kontakt-Bringen eines Cyclopentadiens oder eines substituierten Cyclopentadiens mit Fulven oder einem substituierten Fulven unter Reaktionsbedingungen, die zur Erzeugung eines Brücken-Dicyclopentadiens oder eines substituierten Dicyclopentadiens ausreichen. Das Verfahren umfaßt ferner das In-Kontakt-Bringen des Brücken-Dicyclopentadiens mit einer Metallverbindung der Formel MeQ_k gemäß obiger Definition unter Reaktionsbedingungen, die zum Komplexieren des Brücken-Dicyclopentadiens zur Erzeugung eines Brücken-Metallocens ausreichen.

Die Erfindung wird durch Zeichnungen näher erläutert.
Darin bedeuten

- Fig. 1: Abbildung der Struktur eines bevorzugten Katalysators der Erfindung, speziell Iso-propyl(cyclopentadienyl)((fluorenyl)hafniumdichlorid;
Fig. 2: NMR-Spektrum für das in Beispiel 1 erzeugte Polymer unter Verwendung von Iso-propyl(cyclopentadienyl)((fluorenyl)zirkoniumdichlorid und einmalige Kristallisation des Polymeren aus Xylen;
Fig. 3 und 4: IR-Spektren für die in Beispiel 7 bzw. 8 erzeugten Polymere, bei dreimaliger Kristallisation des Polymeren aus Xylen.

Durch die Erfindung wird ein Verfahren für die Erzeugung von syndiotaktischen Polyolefinen, insbesondere Polypropylen, zur Verfügung gestellt. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren erzeugen nicht nur syndiotaktisches Polypropylen, sondern sie erzeugen auch ein Polymer mit einer neuartigen Mikrostruktur.

Wenn Propylen oder andere α -Olefine unter Verwendung eines aus einer Übergangsmetallverbindung bestehenden Katalysators polymerisiert werden, umfaßt das Polymerprodukt typischerweise ein Gemisch aus amorphen ataktischen und kristallinen Xylen-unlöslichen Fraktionen. Die kristalline Fraktion kann entweder isotaktisches oder syndiotaktisches Polymer oder ein Gemisch aus beiden enthalten. Hochgradig isospezifische Metallocenkatalysatoren werden in den gleichfalls anhängigen US-Anmeldungen mit den Anmeldeaktenzeichen 034,472; 096,075 und 095,755 offenbart. Im Gegensatz zu den in diesen Anmeldungen offenbarten Katalysatoren sind die erfindungsgemäßen Katalysatoren syndiospezifisch und erzeugen ein Polymer mit einem hohen syndiotaktischen Index. Es wurde entdeckt, daß syndiotaktische Polymere im allgemeinen eine niedrigere Kristallisationswärme aufweisen als die entsprechenden isotaktischen Polymere. Außerdem haben syndiotaktische Polymere bei der gleichen Anzahl von Fehlern in der Polymerkette einen höheren Schmelzpunkt als isotaktische Polymere. Die Metallocenkatalysatoren der Erfindung können durch die Formel $R''(CpR_n)(CpR'_m)MeQ_k$ beschrieben werden, worin Cp jeweils ein Cyclopentadienyl- oder ein substituierter Cyclopentadienylring ist; R_n und R'_m Hydrocarbylradikale mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei R_n jeweils gleich oder verschieden sein kann und R'_m ebenfalls jeweils gleich oder verschieden sein kann; R'' eine Strukturbrücke zwischen den beiden Cp-Ringen ist, die den Cp-Ringen Stereorigidität innerhalb des Katalysators verleiht, und R'' vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Alkylradikal mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Silicium, Germanium, Phosphor, Stickstoff, Bor oder Aluminium enthaltenden Hydrocarbylradikal besteht; Me ein Metall der Gruppe 4b, 5b oder 6b aus der Tabelle des Periodensystems der Elemente ist; Q jeweils ein Hydrocarbylradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen ist; $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$ und $1 \leq m \leq 4$ ist. Es wurde entdeckt, daß zur Erzielung der Syndiospezifität die Cp-Ringe in den Metallocenkatalysatoren in einer im wesentlichen unterschiedlichen Weise substituiert werden müssen, so daß ein sterischer Unterschied zwischen den beiden Cp-Ringen besteht, und deshalb wird R'_m so ausgewählt, daß (CpR'_m) ein wesentlich anderer substituierter Ring ist als (CpR_n) . Um ein syndiotaktisches Polymer zu erzeugen, scheinen die Merkmale der direkt an den Cyclopentadienylringen substituierten Gruppen wichtig zu sein. Folglich ist unter den Begriffen „sterischer Unterschied“ oder „sterisch anders“, wie sie hier verwendet werden, zu verstehen, daß ein Unterschied zwischen den sterischen Merkmalen der Cp-Ringe impliziert wird, der die Annäherung jeder aufeinanderfolgenden Monomereinheit, die der Polymerkette hinzugefügt wird, steuert. Der sterische Unterschied zwischen den Cp-Ringen hält das sich annähernde Monomer von einer zufälligen Annäherung ab und steuert die Annäherung so, daß das Monomer der Polymerkette in der syndiotaktischen Konfiguration hinzugefügt werden kann.

Ohne den Geltungsbereich der Erfindung, wie der durch die Patentansprüche angegeben wird, einschränken zu wollen, wird angenommen, daß in der Polymerisationsreaktion sowohl der Katalysator als auch die sich annähernden Monomereinheiten mit jedem der Polymerkette hinzugefügten Monomer isomerisieren. Diese Isomerisierung des Monomers, die durch die sterische Blockierung der unterschiedlich substituierten Cp-Ringe gesteuert wird, hat das alternierende Konfigurationsmerkmal syndiotaktischer Polymere zum Ergebnis und steht im Gegensatz zur Kettenendkontrolle der von Natta et al. offenbarten Katalysatoren. Der unterschiedliche Reaktionsmechanismus hat auch eine unterschiedliche Struktur für das Polymer zur Folge. Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen Katalysator ist Me Titanium, Zirconium oder Hafnium; Q ist vorzugsweise ein Halogen und am besten Chlor; und k ist vorzugsweise 2, aber es kann auch mit der Wertigkeit des Metallatoms variieren. Beispiele für Hydrocarbylradikale schließen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Cetyl, Phenyl und ähnliche ein. Andere in den Katalysatoren brauchbare Hydrocarbylradikale umfassen andere Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkylaryl- oder Arylalkylradikale. Außerdem können R_n und R'_m Hydrocarbylradikale umfassen, die an ein einzelnes Kohlenstoffatom im Cp-Ring gebunden sind, sowie Radikale die an zwei Kohlenstoffatome im Ring gebunden sind. Figur 1 zeigt die Struktur eines bevorzugten Katalysators, Iso-propyl (fluorenyl)(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid. Das Zirconiumanalogon des in Figur 1 dargestellten Katalysators wird gleichermaßen bevorzugt.

Der Katalysator kann nach jeder im Fachgebiet bekannten Methode hergestellt werden. Die nachstehenden Beispiele offenbaren zwei Methoden zur Herstellung des Katalysators, wobei die zweite Methode bevorzugt wird, weil durch sie ein stabilerer und aktiverer Katalysator entsteht. Es ist wichtig, daß der Katalysatorkomplex „sauber“ ist, da durch unreine Katalysatoren gewöhnlich amorphes Polymer mit niedriger relativer Molekülmasse erzeugt wird. Im allgemeinen besteht die Herstellung des Katalysatorkomplexes aus dem Bilden und Isolieren der Cp- oder substituierten Cp-Liganden, die dann zur Bildung des Komplexes mit einem halogenierten Metall umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind in vielen der im Fachgebiet bekannten Polymerisationsverfahren nützlich, einschließlich vielen der für die Herstellung von isotaktischem Polypropylen offenbarten. Wenn die erfindungsgemäßen Katalysatoren in diesen Verfahren verwendet werden, werden dadurch eher syndiotaktische Polymere als isotaktische Polymere erzeugt. Weitere Beispiele von Polymerisationsverfahren, die für die Ausführung der Erfindung nützlich sind, umfassen jene, die in den US-Patenten, Anmeldeaktenzeichen 009,712, eingereicht am 2.2.1987 und Anmeldeaktenzeichen 095,775, eingereicht am 11.9.1987 offenbart wurden und deren Offenbarung hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Diese bevorzugten Polymerisationsverfahren umfassen den Schritt der Vorpolymerisierung des Katalysators und/oder der Herbeiführung eines Vorkontaktes des Katalysators mit einem Kokatalysator und einem Olefinmonomer, bevor der Katalysator in eine Reaktionszone eingebracht wird.

In Übereinstimmung mit den früheren Offenbarungen von Metallocenkatalysatoren für die Erzeugung von isotaktischen Polymeren sind die erfindungsgemäßen syndiospezifischen Katalysatoren insbesondere in Kombination mit einem Aluminiumkokatalysator, vorzugsweise einem Alumoxan, einem Alkylaluminium oder einem Gemisch davon nützlich. Außerdem kann ein Komplex zwischen einem Metallocenkatalysator gemäß hier gegebener Beschreibung und einem Aluminium-Kokatalysator gemäß den Lehren der EP-Veröffentlichung Nr. 226,463, veröffentlicht am 24.6.1987 und der Exxon Chemical Patents Inc. – unter Eintragung von Howard Turner als Erfinder – übertragen, isoliert werden. Wie darin offenbart, wird ein Metallocen mit einem Alumoxanüberschuß in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels umgesetzt. Ein Komplex aus dem Metallocen und Alumoxan kann isoliert und bei der vorliegenden Erfindung als Katalysator eingesetzt werden. Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren nützlichen Alumoxane, entweder in der Polymerisationsreaktion oder bei der Bildung des bei Turner offenbarten Komplexes, können durch die allgemeine Formel $(R-Al-O)_n$ in der cyclischen Form und $R(R-Al-O)_n-ALR_2$ in der linearen Form dargestellt werden, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 ist. Am besten ist R eine Methylgruppe. Die Alumoxane können durch verschiedene im Fachgebiet bekannte Methoden hergestellt werden. Sie werden vorzugsweise hergestellt, indem Wasser mit einer Lösung von Trialkylaluminium wie z. B. Trimethylaluminium in einem geeigneten Lösungsmittel wie Benzen in Kontakt gebracht wird. Eine weitere bevorzugte Methode schließt die Herstellung von Alumoxan in Anwesenheit eines hydrierten Kupfersulfats gemäß Beschreibung in US-Patent Nr. 4.404.344, dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist, ein. Diese Methode umfaßt die Behandlung einer verdünnten Lösung von Trimethylaluminium in Toluol mit Kupfersulfat. Die Herstellung anderer bei der Erfindung nützlicher Aluminium-Kokatalysatoren kann durch Methoden erfolgen, die Fachleuten auf diesem Gebiet bekannt sind.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung sowie ihre verschiedenen Vorteile und Vorzüge näher veranschaulichen. Zwei unterschiedliche Syntheseverfahren, mit A und B bezeichnet, werden sowohl für Zirconium- als auch Hafnium-Metallocenkatalysatoren beschrieben. Die Syntheseverfahren wurden bei beiden Methoden unter einer Inertgasatmosphäre ausgeführt, wobei eine Vakuum-Atmosphären-Handschuhbox oder Schlenk-Verfahren eingesetzt wurden. Das Syntheseverfahren umfaßt im allgemeinen die folgenden Schritte: 1) Herstellung der halogenierten oder alkylierten Metallverbindung, 2) Herstellung des Liganden, 3) Synthetisierung des Komplexes und 4) Reinigung des Komplexes. Die Synthese des überbrückten substituierten Dicyclopentadienylliganden erfolgte, indem Fulven oder ein substituiertes Fulven unter Reaktionsbedingungen, die zur Erzeugung eines überbrückten Dicyclopentadiens oder substituierten Dicyclopentadiens ausreichen, mit einem Cyclopentadienyl oder substituierten Cyclopentadienyl in Kontakt gebracht wurde. Wie im Fachgebiet bekannt, ist Fulven $Cp=C$, worin ein Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung an einen Cyclopentadienylring gebunden ist. Substituiertes Fulven, wie es hier verwendet wird, soll $(CpR_a)=CR'_b$ bedeuten, worin Fulven entweder am Cp-Ring oder am endständigen Kohlenstoffatom oder beiden substituiert ist. R_a und R'_b sind Hydrocarbylradikale, wobei R_a und R'_b jeweils gleich oder verschieden sind und $0 \leq a \leq 4$ und $0 \leq b \leq 2$. Die anderen drei Syntheseschritte können wie nachstehend dargestellt oder unter Anwendung anderer im Fachgebiet bekannter Methoden ausgeführt werden. Die allgemeine Katalysatorformel für den durch diese Methoden erzeugten Katalysator ist Iso-propyl(fluorenyl)(cyclopentadienyl)MeCl₂, worin Me je nach dem Beispiel entweder Zirconium oder Hafnium ist. Figur 1 zeigt die Struktur des Hafniumkatalysators, und der Zirconiumkatalysator hat im wesentlichen die gleiche Struktur, wobei Zr an der Stelle des Hf-Atoms positioniert ist.

Herstellung des Katalysators – Methode A

Bei Methode A wurde die halogenierte Metallverbindung unter Verwendung von Tetrahydrofuran („THF“) als Lösungsmittel hergestellt, mit dem Ergebnis, daß THF an den fertigen Katalysatorkomplex gebunden war. Speziell wurde MeCl_4THF hergestellt, wie es bei Manzer, L., *Inorg. Synth.*, 21, 135–136 (1982) beschrieben ist. In den nachstehenden Beispielen ist Me Zirkonium und Hafnium, es kann aber auch Titanium oder andere Übergangsmetalle einschließen. Der substituierte Dicyclopentadienylligand kann unter Anwendung verschiedener, im Fachgebiet bekannter Verfahren hergestellt werden, was von der Auswahl der spezifischen Brücken- oder Ringsubstituenten abhängig ist. Bei den in den nachstehenden Beispielen dargestellten bevorzugten Ausführungen ist der Ligand 2,2-Isopropyl(fluoren)cyclopentadien. Zur Herstellung dieses Liganden wurden 44 g (0,25 mol) Fluoren in 350 ml THF in einem mit Seitenarm und Tropftrichter ausgestatteten Rundkolben gelöst. Im Trichter waren 0,25 mol Methylolithium (CH_3Li) in Ether (1,4 M) enthalten. Das CH_3Li wurde tropfenweise zu der Fluorenlösung hinzugegeben, und die tief orange-rote Lösung wurde mehrere Stunden gerührt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Lösung auf -78°C abgekühlt, und 100 ml THF mit einem Gehalt von 26,5 g (0,25 mol) 6,6-Dimethylfulven wurden tropfenweise zu der Lösung hinzugegeben. Die rote Lösung wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde mit 200 ml Wasser behandelt und 10 Minuten gerührt. Die organische Fraktion der Lösung wurde mehrere Male mit 100-ml-Portionen von Diethylether extrahiert, und die zusammengekommenen organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Entfernung des Ethers aus den organischen Phasen ergab einen gelben Feststoff, der in 500 ml Chloroform gelöst wurde und durch Zusatz von Überschußmethanol bei 2°C wieder auskristallisiert wurde, wobei ein weißes Pulver gewonnen wurde. Die Elementaranalyse des Liganden zeigte, daß Kohlenstoff 91,8 Ma.-% der Verbindung und Wasserstoff 7,4 Ma.-% ausmachte. Das entspricht den Masseprozentätzen für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ von 92,6% Kohlenstoff und 7,4% Wasserstoff. Das NMR-Spektrum für den Liganden beweist, daß die Struktur einen Cyclopentadienylring einschließt, der durch eine Isopropylbrücke an einen zweiten Cyclopentadienylring gebunden ist, der zur Bildung eines Fluorenylradikals substituiert ist. Ein syndiospezifischer Katalysatorkomplex wurde unter Verwendung des Liganden und des Metalltetrachlorid-THF-Komplexes synthetisiert. Der Katalysator wurde gebildet, indem 0,05 mol N-Butyllithiumhexan (1,6 M) tropfenweise zu einer 100-ml-THF-Lösung mit einem Gehalt von 6,8 g (0,025 mol) des oben beschriebenen Cp-Liganden hinzugegeben wurden. Die Lösung wurde zwölf Stunden bei 35°C gerührt, wonach 9,4 g (0,025 mol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, die in 200 ml THF enthalten waren, schnell mit einer Kanüle zusammen mit der Ligandenlösung unter heftigem Rühren in einen 500-ml-Rundkolben hineingegeben wurden. Die tief orange-rote Lösung wurde zwölf Stunden unter Rückfluß gerührt. Ein Gemisch aus LiCl und einem roten Feststoff wurde durch Entfernen der Lösungsmittel unter Vakuum isoliert.

Nach Methode A erzeugte Katalysatorkomplexe sind laut Angaben etwas unrein und äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Infolgedessen wurden die Katalysatoren von Methode A in den nachstehenden Beispielen unter Anwendung eines oder mehrerer der folgenden Reinigungsverfahren gereinigt:

1. Extraktion mit Pentan. Spuren eines gelben Fremdstoffes, der in dem festen roten Katalysatorkomplex enthalten war, wurden wiederholt mit Pentan extrahiert, bis das Pentan farblos wurde.
2. Fraktionierte Rekrystallisation. Der rote Komplex wurde von dem weißen LiCl getrennt, indem er in 100 ml Toluol gelöst wurde, durch eine feinporöse Sinterglasfritte filtriert wurde, und indem durch Zusatz von Pentan eine gesättigte Lösung hergestellt wurde. Der rote Zirkoniumkomplex wurde durch Kristallisation bei -20°C isoliert.
3. Chromatografie auf Bio-Kügelchen. 50 g Bio-Kügelchen SM-2 (kugelförmiges, makroretikulares Styren-Divinylbenzen-Kopolymer mit 20–50 mesh (= Korngröße, ausgedrückt durch die Maschenzahl des Siebes) von den Bio-Rad Laboratorien) wurden unter Vakuum bei 70°C 48 Stunden lang in einer Säule von $30 \times 1,5\text{ cm}$ getrocknet. Die Kügelchen wurden dann mehrere Stunden lang mit Toluol äquilibriert. Eine konzentrierte Lösung des roten Katalysatorkomplexes in Toluol wurde mit 150 bis 200 ml Toluol in der Säule eluiert. Der Komplex wurde durch Verdampfen des Toluols unter Vakuum rückgewonnen.

Katalysatorsyntheseverfahren – Methode B

Als ein alternatives Syntheseverfahren liefert Methode B Katalysatoren, die stabiler und aktiver sind und einen höheren Prozentsatz an syndiotaktischem Polypropylen erzeugen. Bei diesem Verfahren wird Methylenchlorid als ein sich nicht koordinativ anlagerndes (non-coordinating) Lösungsmittel verwendet. Bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren wird Hafnium als Übergangsmetall verwendet, aber das Verfahren kann auch für den Einsatz mit Zirkonium, Titanium oder anderen Übergangsmetallen angepaßt werden. Der substituierte Dicyclopentadienylligand wurde in THF auf die gleiche Weise synthetisiert, wie es oben in Methode A beschrieben wurde. Das rote Dilithio-Salz des Liganden (0,025 mol) wurde, wie in Methode A offenbart, isoliert, indem die Lösungsmittel unter Vakuum und durch Waschen mit Pentan entfernt wurden. Das isolierte rote Dilithio-Salz wurde in 125 ml kaltem Methylenchlorid gelöst, und eine äquivalente Menge (0,025 mol) HfCl_4 wurde separat bei -78°C in 125 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt. Die HfCl_4 -Aufschlämmung wurde schnell in den die Ligandenlösung enthaltenden Kolben kanüliert. Das Gemisch wurde zwei Stunden bei -78°C gerührt, man ließ es sich langsam auf 25°C erwärmen, und es wurde weitere 12 Stunden gerührt. Ein unlösliches weißes Salz (LiCl) wurde abfiltriert. Ein mäßig luftempfindliches gelbes Pulver wurde gewonnen, indem die braungelbe Methylenchloridlösung im Verlaufe von 12 Stunden auf -20°C abgekühlt wurde und die überstehende Flüssigkeit abkanüliert wurde. Das hellgelbe Produkt wurde auf dem Sinterglasfilter gewaschen, indem kalte überstehende Flüssigkeit wiederholt abfiltriert wurde, die darüber zurückkanüliert worden war. Der Katalysatorkomplex wurde durch Abpumpen der Lösungsmittel unter Anwendung eines Vakuums isoliert, und er wurde unter trockenem, desoxidiertem Argon gelagert. Das Verfahren lieferte 5,5 g Katalysatorkomplex. Die Elementaranalyse des nach Methode B hergestellten Hafniumkatalysatorkomplexes zeigte, daß der Katalysator aus 48,79 Ma.-% Kohlenstoff, 3,4% Wasserstoff, 15,14% Chlor und 33,2% Hafnium bestand. Diese Prozentsätze sind vergleichbar mit der theoretischen Analyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{HfCl}_2$, die 48,39% Kohlenstoff, 3,45% Wasserstoff, 13,59% Chlor und 34,11% Hafnium lautet. Ähnlich zeigen nach Methode B erzeugte Zirkoniumkatalysatoren eine Elementaranalyse, die den erwarteten oder theoretischen Werten nahekommt. Ferner wurden einige der in den nachfolgenden Beispielen veranschaulichten

Hafniumkomplexe unter Verwendung von 96 % reinem HfCl_4 hergestellt, das auch etwa 4 % ZrCl_4 enthält. Es wurden noch andere Katalysatorproben unter Einsatz von 99,99 % reinem HfCl_4 hergestellt. Unterschiede sind in den Verteilungen der relativen Molekülmassen der mit dem reinen Hf-Katalysator erzeugten Polymere im Vergleich mit den Polymeren zu erkennen, die unter Einsatz von Katalysatoren erzeugt wurden, die einen kleinen Prozentsatz Zirkonium enthalten. Der Mischkatalysator erzeugt ein Polymer mit einer breiteren Verteilung der relativen Molekülmassen als ein reines Katalysatorsystem. Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung und ihre verschiedenen Vorteile näher. Die Ergebnisse des Polymerisationsverfahrens und die Analyse des Polymers werden in Tabelle 1 für die Beispiele 1 bis 17 und in Tabelle 2 für die Beispiele 18 bis 33 dargestellt.

Beispiel 1

Die Polymerisation von Propylen wurde unter Verwendung von 0,16 mg Isopropyl(cyclopentadienyl)(floreanyl)zirconiumchlorid durchgeführt, das in Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Methode A erzeugt worden war. Der Katalysator wurde unter Anwendung von fraktionierter Rekristallisation gereinigt. Der Katalysator wurde 20 Minuten lang in Vorkontakt mit einer Toluollösung gebracht, die 10,7 Massenanteile in % Methylalumoxan (MAO) mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von etwa 1300 enthielt. Das Alumoxan dient als Kokatalysator in der Polymerisationsreaktion. 10 cm³ der MAO-Lösung wurden bei der Polymerisation verwendet. Die Katalysator- und Kokatalysatorlösung wurde dann bei Raumtemperatur in einen Zylinder-Reaktor gegeben, woran sich der Zusatz von 1,2 Litern flüssigem Propylen anschloß. Der Reaktorinhalt wurde dann in weniger als etwa 5 Minuten auf die Polymerisationstemperatur, T in den Tabellen 1 und 2, von 20°C erhitzt. Während dieser Zeit erfolgte die Vorpolymerisation des Katalysators. Man ließ die Polymerisationsreaktion 60 Minuten laufen, währenddessen der Reaktor auf der Polymerisationstemperatur gehalten wurde. Die Polymerisation wurde durch schnelles Lüften des Monomers beendet. Der Reaktorinhalt wurde mit 50 % Methanol in verdünnter HCl-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Polymerisation ergab 14 g Polypropylen „im polymerisierten Zustand“, d. h., es wurde keinerlei weitere Isolation oder Reinigung durchgeführt.

Analyse des Polymers

Das Polymer wurde analysiert, um den Schmelzpunkt T_m , die Kristallisationswärme H_c , die relativen Molekülmassen M_p , M_w und M_n , den Prozentsatz an Xylen-unlöslichen Substanzen XI und den syndiotaktischen Index $S.I.$ zu bestimmen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Analysen an der Xylen-unlöslichen Fraktion des Polymers, die die syndiotaktische Fraktion und jegliches erzeugte isotaktische Polymer einschließt, durchgeführt. Das ataktische Polymer wurde entfernt, indem das Polymerprodukt in heißem Xylen gelöst wurde, die Lösung auf 0°C abgekühlt wurde und die Xylen-unlösliche Fraktion präzipitiert wurde. Aufeinanderfolgende, in dieser Weise ausgeführte Rekristallisationen führen dazu, daß im wesentlichen das gesamte ataktische Polymer aus der Xylen-unlöslichen Fraktion entfernt wird.

Die Schmelzpunkte T_m wurden unter Verwendung von Daten aus der im Fachgebiet bekannten Differentialscanningkalorimetrie (DSK) abgeleitet. Die in den Tabellen 1 und 2 verzeichneten Schmelzpunkte T_m1 und T_m2 sind keine echten Gleichgewichtsschmelzpunkte, sondern DSK-Spitzen Temperaturen. Bei Polypropylen ist es nicht ungewöhnlich, eine obere und eine untere Spitzentemperatur zu erhalten, d. h. zwei Spitzenwerte, und beide Schmelzpunkte werden in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt, wobei der untere Schmelzpunkt als T_m1 und der höhere Punkt als T_m2 angegeben wird. Echte Gleichgewichtsschmelzpunkte, die über einen Zeitraum von mehreren Stunden gewonnen wurden, würden höchstwahrscheinlich einige Grade höher liegen als die unteren DSK-Spitzen schmelzpunkte. Wie im Fachgebiet bekannt, werden die Schmelzpunkte für Polypropylen durch die Kristallinität der Xylen-unlöslichen Fraktion des Polymers bestimmt. Das hat sich als wahr erwiesen, indem die DSK-Schmelzpunkte vor und nach der Entfernung der Xylen-löslichen oder ataktischen Form des Polymers bestimmt wurden. Die Ergebnisse zeigten erst eine Differenz von 1 bis 2°C in den Schmelzpunkten, nachdem der größte Teil des ataktischen Polymers entfernt war. Wie in Tabelle 1 gezeigt, wurden die Schmelzpunkte für das in Beispiel 1 erzeugte Polymer mit 145°C und 150°C bestimmt. Die DSK-Daten wurden auch verwendet, um die Kristallisationswärme zu bestimmen, in den Tabellen 1 und 2 als $-H_c$ angegeben und in Joule pro Gramm (J/g) gemessen. Die Schmelzpunkte sowie $-H_c$ wurden an der „im polymerisierten Zustand“ befindlichen Probe bestimmt, bevor das ataktische Polymer entfernt wurde. Die relativen Molekülmassen des Polymers wurden unter Anwendung der gelochromatografischen Analyse (Gel Permeation Chromatography, Abk.: GPC) mit Hilfe eines Instruments vom Typ Waters 150C mit einer Säule aus Jordi-Gel und einem ultrahochmolekularen Mischbett berechnet. Das Lösungsmittel war Trichlorbenzen, und die Betriebstemperatur betrug 140°C. Aus der GPC wurden für die Xylen-unlösliche Fraktion des erzeugten Polymers abgeleitet: M_p , die maximale relative Molekülmasse; M_n , das Zahlenmittel der relativen Molekülmasse; und M_w , das Massemittel der relativen Molekülmasse. Die Verteilung der relativen Molekülmassen MWD wird gewöhnlich gemessen als M_w geteilt durch M_n . Die für diese Probe bestimmten Werte werden in Tabelle 1 gezeigt. Die GPC-Analyse wurde auch angewendet, um den syndiotaktischen Index, $S.I.$ %, der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt ist, zu bestimmen. Der syndiotaktische Index ist ein Maß für den Prozentsatz der bei der Polymerisationsreaktion erzeugten syndiotaktischen Struktur und wurde an den „im polymerisierten Zustand“ befindlichen Proben aus den Daten der relativen Molekülmassen bestimmt.

Die NMR-Analyse wurde angewendet, um die Mikrostruktur des Polymers zu bestimmen. Eine Probe des oben erzeugten Polymers wurde in einer 20%igen Lösung von 1,2,4-Trichlorbenzen/ d_6 -benzen gelöst und mit Hilfe eines Spektrometers vom Typ Bruker AM 300 WB unter Anwendung der Invertiergatter-Breitband-Entkopplungsmethode bestimmt. Die Versuchsbedingungen waren: Senderfrequenz 75,47 MHz; Entkopplerfrequenz 300,3 MHz; Impulsfolgezeit 12 Sekunden; Erfassungszeit 1,38 Sekunden; Impulswinkel 90° (11,5 Mikrosekunden Impulsbreite); Speichergroße 74 K Punkte; Spektralfenster, 12 195 Hz. Es wurden 7000 transiente Vorgänge gespeichert, und die Sondentemperatur wurde auf 133°C eingestellt. Das NMR-Spektrum für das erzeugte und einmal aus Xylen wieder auskristallisierte Polymer wird in Figur 2 gezeigt. Die berechneten und beobachteten Werte für die Spektren sind in Tabelle 3 aufgeführt, wobei Beispiel 1 die Daten für die einmal aus Xylen wieder auskristallisierte Probe darstellt und Beispiel 1-A die Daten für die dreimal aus Xylen wieder auskristallisierte Probe. Die berechneten Werte wurden unter Anwendung der Bernoullischen Wahrscheinlichkeitsgleichungen abgeleitet, wie es bei Inoue, Y. et al., Polymer, Bd. 25, S. 1640 (1984) offenbart wurde und im Fachgebiet bekannt ist.

Die Resultate zeigen, daß in der einmal aus Xylen wieder auskristallisierten Probe der Prozentsatz der racemischen Dyaden (r) 95% beträgt. Für die dreimal aus Xylen wieder auskristallisierte Probe beträgt der Prozentsatz von r Dyaden 98%, was auf ein Polymer hinweist, das aus 2% oder weniger der Meso(m)-Dyade besteht. Ferner zeigt das NMR-Spektrum, daß die Meso-Dyaden vorwiegend in Paaren, d.h. als mm Triaden, im Gegensatz zu der früher bekannten Einzel- m -Dyaden-Struktur in der Kette, auftreten. So erzeugen die erfindungsgemäßen Katalysatoren ein Polymerprodukt mit einer, in bezug auf die vorher bekannte, neuartigen Mikrostruktur.

Beispiel 2

Die Verfahren von Beispiel 1 wurden wiederholt, mit dem Unterschied, daß bei der Polymerisationsreaktion 500 ml Toluol als Ko-Lösungsmittel verwendet wurden. Außerdem wurde bei der Polymerisation ein Gramm MAO verwendet, und die Reaktionstemperatur betrug 50°C. Es wurden zusammen mit dem Polymerprodukt 15 Gramm Öl gewonnen. Das Polymer wurde in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Verfahren analysiert, und die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Die Verfahren von Beispiel 2 wurden wiederholt, mit dem Unterschied, daß Hafnium im Katalysator als Übergangsmetall verwendet wurde. Die anderen Reaktionsbedingungen waren wie in Tabelle 1 angegeben, und die analysierten Eigenschaften des entstehenden Polymers sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Figuren 4 und 5 zeigen die IR-Spektren für das in Beispiel 7 bzw. 8 erzeugte Polymer. Die charakteristischen Bande bei 977 und 962 cm^{-1} für syndiotaktisches Polypropylen sind leicht erkennbar. Das Vorhandensein dieser Bande bestätigt erneut die syndiotaktische Struktur des Polymers. Die entsprechenden Bande für isotaktisches Polypropylen sind 995 bzw. 974.

Beispiele 4 bis 8

Die Verfahren von Beispiel 1 wurden wiederholt, mit dem Unterschied, daß abweichende Reaktionsbedingungen, wie in Tabelle 1 gezeigt, angewendet wurden. Außerdem wurde bei Beispiel 4 Chromatografie als Reinigungsverfahren angewendet und bei Beispiel 5 kein Reinigungsverfahren durchgeführt. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Analyse des Polymers sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Figur 3 und 4 zeigen die IR-Spektren für die in Beispiel 7 bzw. 8 erzeugten Polymere, wobei das Polymer dreimal wieder auskristallisiert wurde.

Beispiele 9 bis 16

Die Verfahren von Beispiel 1 wurden wiederholt, mit dem Unterschied, daß, wie in Tabelle 1 angegeben, Veränderungen in den Katalysator- und Kokatalysatormengen vorgenommen wurden. Ferner wurden die Katalysatoren in den Beispielen 9 bis 13 und 15 unter Anwendung von sowohl Extraktion mit Pentan als auch fraktionierter Rekristallisation gereinigt. Bei Beispiel 14 erfolgten Extraktion mit Pentan und Chromatografie als Reinigungsverfahren. Bei Beispiel 16 wurde keinerlei Reinigungsverfahren durchgeführt.

Beispiel 17

Die Verfahren von Beispiel 1 wurden wiederholt, mit dem Unterschied, daß Hafnium als das Übergangsmetall für den Katalysator verwendet wurde. Die anderen Reaktionsbedingungen waren wie in Tabelle 1 angegeben. Der Katalysator wurde durch Extraktion mit Pentan und fraktionierte Rekristallisation gereinigt. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiele 18 und 19

Ein Hafnium-Metallocenkatalysator wurde nach der oben beschriebenen Methode B und unter Verwendung des 95% reinen HfCl_4 , das etwa 4% ZrCl_4 enthielt, synthetisiert. Die Polymerisation wurde unter Anwendung der Polymerisationsverfahren von Beispiel 1 unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen durchgeführt. Die Polymere wurden in Übereinstimmung mit den in Beispiel 1 aufgeführten Verfahren analysiert, und die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 20 bis 31

Ein Zirkonium-Metallocenkatalysator wurde unter Anwendung der Syntheseverfahren von Methode B hergestellt, und die Polymerisation von Propylen wurde unter den Bedingungen ausgeführt, die in Tabelle 2 für jedes Beispiel angegeben sind. Die Polymerprodukte wurden in Übereinstimmung mit den Verfahren von Beispiel 1 analysiert, und die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

Es ist zu beachten, daß für die Beispiele 20 bis 22 der syndiotaktische Index S.I. für die Xylen-unlösliche Fraktion bestimmt wurde. Der syndiotaktische Index für diese Fraktionen war annähernd 100%. Die beobachteten Daten der NMR-Spektren für die Beispiele 20 und 22 sind in Tabelle 4 angegeben. Die für die Beispiele 20 und 22 angegebenen Daten wurden von den in den Beispielen 20 bzw. 22 erzeugten und einmal aus Xylen wieder auskristallisierten Polymeren gesammelt. Beispiel 22-A ist das Polymer von Beispiel 22, das dreimal aus Xylen wieder auskristallisiert wurde.

Beispiele 32 und 33

Ein Hafnium-Metallocenkatalysator wurde unter Anwendung der Syntheseverfahren von Methode B hergestellt. Der Katalysator für Beispiel 32 wurde unter Verwendung des 99% reinen HfCl_4 hergestellt, während der Katalysator in Beispiel 33 aus dem 95% reinen HfCl_4 , das etwa 4% ZrCl_4 enthielt, hergestellt wurde. Die Polymerisation wurde in Übereinstimmung mit den Verfahren von Beispiel 1 unter den für die Beispiele 32 und 33 in Tabelle 2 aufgezeigten Bedingungen durchgeführt. Die Resultate der Analyse des in diesen Beispielen erzeugten Polymers sind in Tabelle 2 angegeben. Die NMR-Daten für Beispiel 33 sind in Tabelle 4 mit der einmal aus Xylen wieder auskristallisierten Probe (Beispiel 33) und mit der dreimal aus Xylen wieder auskristallisierten Probe (Beispiel 33A) angegeben.

Die in den Tabellen 1 bis 4 und in den Figuren 2 und 3 aufgeführten Daten zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren ein vorwiegend syndiotaktisches Polymer erzeugen, das eine hohe Kristallinität und eine neuartige Mikrostruktur aufweist. Insbesondere beweisen die in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten NMR-Daten, daß die Xylen-unlösliche Fraktion aus einem sehr hohen Prozentsatz an syndiotaktischem Polymer besteht, wobei sehr wenig, wenn überhaupt, isotaktisches Polymer erzeugt wird. Ferner enthält das syndiotaktische Polymer einen hohen Prozentsatz an „r“-Gruppen und „rrr“-Pentaden, was anzeigt, daß nur ein kleiner Prozentsatz an Abweichungen von der „...rrrr...“-Struktur in der Polymerkette besteht. Die bestehenden Abweichungen sind überwiegend vom Typ „mm“. Tatsächlich zeigen die Resultate für Beispiel 1-A in Tabelle 3, daß die einzige Abweichung in der Kette vom Typ „mm“ ist. Die anderen NMR-Proben zeigen die Vorherrschaft der „mm“-Abweichung über die „m“-Abweichung. Somit wurde eine neuartige Mikrostruktur für syndiotaktisches Polypropylen entdeckt.

Die Daten in den Tabellen 1 und 2 zeigen die hohe Kristallinität des Polymerproduktes. Die relativ hohen Schmelzpunkte T_m 1 und T_m 2 und die relativ hohen Kristallisationswärmen -Hc zeigen, daß die Polymere hochkristallin sind. Die Daten zeigen weiter eine Wechselbeziehung zwischen der Polymerisationsreaktionstemperatur T und den Schmelzpunkten, den relativen Molekülmassen und den Kristallisationswärmern des Polymers. Wenn die Reaktionstemperatur ansteigt, fallen alle drei dieser Eigenschaften ab. Es scheint auch ein Temperaturbereich zu existieren, in dem die Polymerausbeute maximiert wird. Dieser Temperaturbereich variiert mit dem verwendeten Katalysatortyp, liegt aber typischerweise zwischen 50 und 70°C. Die Konzentration von Methylalumoxan (MAO) scheint die Polymerausbeute ebenfalls zu beeinflussen. Die Daten zeigen, daß die Polymerausbeute bis zu einem gewissen Grad um so höher ist, je größer die MAO-Konzentration ist. Die MAO-Konzentration scheint auch einen gewissen Einfluß auf die Menge an erzeugtem ataktischem Polymer auszuüben. MAO scheint wie ein Reinigungsmittel in bezug auf Fremdstoff zu wirken und tendiert dazu, die Menge des produzierten ataktischen Polymers zu reduzieren.

Die Daten zeigen weiter einen Unterschied zwischen den Zirkoniumkatalysatoren und den Hafniumkatalysatoren der Erfindung. Die mit den Hafniumkatalysatoren erzeugten Polymere tendieren dazu, weniger kristallin zu sein, und haben niedrigere Schmelzpunkte als die mit den Zirkoniumkatalysatoren erzeugten Polymere. Die Daten in Tabelle 4 zeigen auch, daß der Hafniumkatalysator einen höheren Prozentsatz an isotaktischen Blöcken in der Polymerkette erzeugt, als es durch die Anwesenheit der isotaktischen Pentade mmmm wiedergespiegelt wird.

Die Beispiele 18, 19 und 33 zeigen die Möglichkeit, durch die Verwendung eines Gemisches von zwei oder mehr der durch die Erfindung beschriebenen Katalysatoren eine breitere Verteilung der relativen Molekülmassen, $MWD = M_w/M_n$, zu erzielen. Die Katalysatoren in diesen Beispielen wurden unter Verwendung von $HfCl_4$, das etwa 4% $ZrCl_4$ enthielt, hergestellt. Die Verteilung der relativen Molekülmassen MWD des Polymers in diesen Beispielen ist signifikant höher als der MWD-Wert des Polymers, das durch einen im wesentlichen reinen Hafniumkatalysator erzeugt wurde, siehe Beispiel 32. Somit kann ein Gemisch von zwei unterschiedlichen Katalysatoren verwendet werden, um ein Polymer mit einem breiten MWD-Wert zu erzeugen.

Es versteht sich des weiteren, daß die erfindungsgemäßen syndiotaktischen Katalysatoren nicht auf die in den Beispielen aufgeführten spezifischen Strukturen beschränkt sind, sondern eher Katalysatoren einschließen, die durch die hierin gegebene allgemeine Formel beschrieben werden, worin ein Cp-Ring in einer im wesentlichen unterschiedlichen Weise substituiert ist, so daß er sterisch unterschiedlich ist. In den oben beschriebenen Beispielen umfaßten die Ringe einen nichtsubstituierten Cp-Ring und einen Cp-Ring, der zur Bildung eines Fluorenylradikals substituiert war, aber ähnliche Resultate sind erzielbar, wenn andere Liganden verwendet werden, die aus überbrückten Cp-Ringen bestehen, bei denen einer der Cp-Ringe in einer im wesentlichen anderen Weise substituiert ist als der andere Cp-Ring, z. B. ein Indenylradikal und ein Cp-Ring, ein Tetramethyl-substituierter Cp-Ring und ein Cp-Ring, ein Dialkyl-substituierter Cp-Ring und ein Monoalkyl-substituierter Ring etc.

Aus der eben gegebenen ausführlichen Beschreibung der Erfindung ist ersichtlich, daß die Erfindung ein Verfahren für die Herstellung syndiotaktischer Polyolefine mit einer breiten Verteilung der relativen Molekülmassen zur Verfügung stellt unter Einsatz einer speziellen Katalysatorkombination.

Obwohl nur einige Ausführungsbeispiele beschrieben wurden, werden Fachleute erkennen, daß verschiedene Modifikationen und Anpassungen der beschriebenen Katalysatoren und Verfahren möglich sind, ohne vom Geltungsbereich der Erfindung abzuweichen.

Tabelle 1 – Methode A

Beispiel	Metall	Katalysator (mg)	MAO (cm ³)	T°C	Ausbeute (g)			-Hc J/g	Mp/1000	Mw/Mn	S.I. %
1	Zr	10,0	10,0	20	14	145	150	43	118	2,5	62
2	Zr	10,3	1 g	50	26	129	137	45	57	1,9	68
3	Hf	10,3	1 g	50	12		104	17	1222		46
4	Zr	5,0	10,0	50	130	132	138	37	61		87
5	Zr	5,1	10,0	50	83	131	138	38	62		84
6	Zr	5,0	0,3 g	70	22	115	127	34	71		83
7	Zr	5,1	5,0	50	68	131	140	37	60		38
8	Zr	5,1	10,0	50	110	132	140	38	60		42
9	Zr	5,1	1,0	50	14	114	126	21	58		24
10	Zr	5,0	2,5	50	34	111	122	14	60		23

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Metall	Katalysator (mg)	MAO (cm ³)	T °C	Ausbeute (g)	Tm 1 °C	Tm 2 °C	-Hc J/g	Mp/1000	Mw/Mn	S.I. %
11	Zr	5,1	5,0	50	68	119	130	21	60		38
12	Zr	5,0	10,0	50	78	128	137	32	64		65
13	Zr	5,0	1,0	50	83	121	132	22	59		42
14	Zr	2,6	10,0	50	85	134	140	40	62		89
15	Zr	5,1	10,0	50	110	125	134	29	60		42
16	Zr	5,1	10,0	50	115	131	138	38	62		84
17	Hf	10,3	1 g	80	55	89	108		223		52
18	Hf	10,0	10	50	58	116	125	24	644	5,4	
19	Hf	5,0	10	50	60	117	124	24	774	4,8	
20	Zr	0,6	10	50	162	134	140	40	69	1,8	95
21	Zr	1,5	10	29	49	142	146	45	106	1,9	95
22	Zr	0,6	10	70	119		134	39	54	2,0	95
23	Zr	0,2	10	50	27	135	140	39	69	1,9	
24	Zr	0,6	10	50	162	134	140	40	69	1,8	
25	Zr	0,6	10	25	26		145	44	133	1,9	
26	Zr	0,6	10	70	119		134	39	54	2,0	
27	Zr	1,5	10	29	49	142	146	45	106	1,9	
28	Zr	2,5	10	50	141	135	141	40	70	1,9	
29	Zr	5,0	10	28	152	128	137	43	88	2,1	
30	Zr	0,5	10	60	185	128	137	37	52	1,8	
31	Zr	0,5	5	70	158	120	134	36	55	2,4	
32	Hf	2,5	10	70	96	103		19	474	2,6	
33	Hf	10,0	10	50	27	114		26	777	5,3	

Tabelle 3

	Beispiel 1 beob. %	berech. %	Beispiel 1 A beob. %	berech. %
% r	95	95	98	98
mmmm	0,3	0,2	0	0
mmmr	0,3	0,6	0	0
rmmr	1,5	1,4	1,3	1,0
mmrr	2,4	2,9	1,9	2,1
rrmr + mmrm	1,5	1,6	0	0
mrmr	1,6	0,8	0	0
rrrr	88,0	89,1	94,7	94,7
mrrr	3,9	3,1	2,2	2,1
mrrm	0,4	0,4	0	0
dev.		0,2		0,1

Tabelle 4

	Beispiel 20 beob. %	Beispiel 22 beob. %	Beispiel 22-A beob. %	Beispiel 33 beob. %	Beispiel 33-A beob. %
mmmm	0	0,77	0,51	2,34	2,04
mmmr	0,23	0,45	0,31	0,73	0,76
rmmr	1,67	1,82	1,81	2,72	2,96
mmrr	3,58	4,25	4,06	5,72	6,44
mrrmm + rmmr	2,27	3,23	3,57	2,87	3,12
mrrmr	1,51	2,06	1,70	1,37	1,53
rrrr	82,71	77,58	78,12	75,7	74,55
mrrr	6,45	7,75	9,02	7,4	8,01
mrrm	0,68	0,73	0,93	1,08	0,55