



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 26 841 T2 2004.11.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 880 534 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 26 841.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI97/00049**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 901 652.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/028170**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.01.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.12.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.11.2004**

(51) Int Cl.7: **C07F 17/00**

C08F 4/642, C07F 7/18

(30) Unionspriorität:

960437 30.01.1996 FI

(73) Patentinhaber:

Borealis Technology Oy, Porvoo, FI

(74) Vertreter:

FROHWITTER Patent- und Rechtsanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

LEINO, Reko, FIN-20500 Turku, FI; LUTTIKHEDDE, Hendrik, FIN-21270 Nousiainen, FI; WILEN, Carl-Erik, FIN-20100 Turku, FI; NÄSMAN, Jan, FIN-20720 Turku, FI

(54) Bezeichnung: **HETEROATOMSUBSTITUIERTE METALLOCENE FÜR OLEFIPOLYMERISATIONKATALYSATORE UN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

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 neue Metallocen-Katalysatorsysteme für die Homo- und Copolymerisation von Olefinen, insbesondere Propylen, Ethylen und höheren alpha-Olefinen, in der Gegenwart eines Cokatalysators wie etwa Methylalumoxan (MAO). Insbesondere betrifft die Erfindung Metallocene mit Heteroatomsubstituierten Indenyl- und Indenylderivat-Liganden, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere Propylen und Ethylen.

[0002] Chirale C_2 -symmetrische Bis(indenyl)-ansa-Metallocene sind Vorläufer für hoch aktive Katalysatoren für die stereoselektive Polymerisation von alpha-Olefinen. Die Leistungscharakteristika dieser Systeme sind unterschiedlich, wobei die Variationen durch Größe und Position der Substituenten induziert werden. Beispielsweise erzeugen Dimethylsilylen-verbrückte 2,2'-Dimethyl-4,4'-diaryl-substituierte Bis(indenyl)zirkonocene, entwickelt von Brintzinger und Mitarbeitern (Organometallics 1994, 13, 964) und Spaleck et al. (Organometallics 1994, 13, 954) isotaktische Polypropylene, mit Katalysatoraktivitäten und Polymereigenschaften, welche mit den mit heterogenen Ziegler-Natta Katalysatoren erhaltenen vergleichbar sind.

[0003] Das Gebiet der elektronisch veränderten Bis(indenyl)-Metallocene ist relativ unerforscht geblieben. Es war früher berichtet worden, dass Halogen- oder Alkoxy substitution in den sechsgliedrigen Ringen von Indenen die Aktivität des Katalysatorsystems und das Molekulargewicht des erzeugten Polymers verringert (Consiglio et al., Organometallics 1990, 9, 3098; Collins et al., Organometallics 1992, 11, 2115). Bis(indenyl)zirkonocene mit 2-Amino-funktionalisierten Liganden wurden vor kurzem von mehreren Gruppen berichtet (Luttikhedde et al., Organometallics 1996, 15, 3092; Plenio and Burth, J. Organomet. Chem. 1996, 519, 269; Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 1996, 520, 63). Die verbrückten Komplexe zeigen im Vergleich mit ihren unsubstituierten Bis(indenyl)zirkonocen-Analoga etwas niedrigere Katalysatoraktivitäten. WO 94/28034, EP 485 822 und EP 584 609 offenbaren 2-substituierte Indenylmetallocene im Allgemeinen und insbesondere 2-Methyl-Derivate. Die Katalysatoren waren trägergestützt und für ataktische Polymerisation, um verbesserte Polymermorphologie zu ergeben, vorgesehen.

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallocenkomplexe (I) mit einem Sauerstoffatom direkt an die 2-Position einer Pentahaptoindenyl-Gruppe gebunden, z. B. racemisches [Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, und deren Anwendung bei der Polymerisation von Olefinen. Diese Komplexe (I), in Kombination mit MAO oder anderen Aktivatoren, bilden hoch aktive Katalysatorsysteme für die Homo- und Copolymerisation von Olefinen. Beispielsweise polymerisieren die I/MAO Katalysatorsysteme Propylen zu hoch isotaktischem Polypropylen. Die Propylen- und Ethylenpolymerisationsaktivitäten dieser (I)/MAO-Systeme übersteigen unter ähnlichen Polymerisationsbedingungen die von mehreren herkömmlichen ansa-Metallocen/MAO Katalysatorsystemen, wie etwa von Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid/MAO. Die neuen Katalysatorsysteme sind sehr stabil und behalten ihre hohen Aktivitäten bei außergewöhnlich niedrigen [Al] : [Zr] Verhältnissen.

[0005] Erfindungsgemäß wird ein neuer Katalysatorvorläufer erhalten, bei dem eine Siloxysubstitution in der 2-Position des fünfgliedrigen Rings einer Verbindung vom Indenyl-Typ ausgeführt worden ist. Dadurch ist es möglich, Metallocenverbindungen herzustellen, bei denen ein Sauerstoffatom direkt an die 2-Position einer Pentahaptoindenylgruppe gebunden ist.

[0006] Der erfindungsgemäße Katalysatorvorläufer betrifft somit eine Indenylverbindung mit der Formel (I):



worin: jedes IndY gleich oder verschieden ist, und ein mono- oder polysubstituierter, kondensierter oder nicht-kondensierter, homo- oder heterozyklischer Indenylligand, Dihydroindenylligand oder Tetrahydroindenylligand ist, der Ligand an 2-Position seiner Indenylstruktur durch die Gruppe Y substituiert ist, wobei die Gruppe Y die nachfolgende Struktur (II) hat:



worin D Silizium oder Germanium ist; R^3 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,

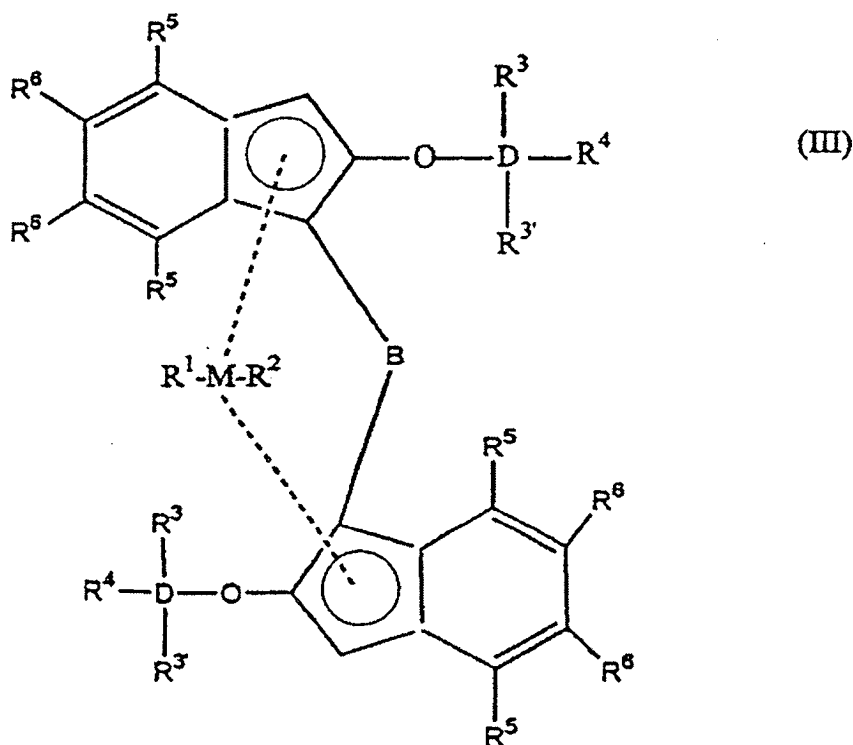
eine C₁-C₁₀ Hydrocarbylgruppe oder eine C₁-C₁₀ Hydrocarbyloxygruppe sind, oder mindestens zwei aus R³, R^{3'} und R⁴ zusammen eine C₂-C₂₀ Ringstruktur bilden; M ein Übergangsmetall der Gruppe 4 des Periodensystems ist und an den Liganden IndY in mindestens einem η⁵-Bindungsmodus gebunden ist; jedes R gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Hydrocarbylgruppe, eine C₁-C₁₀ Hydrocarbyloxygruppe, eine Trihydrocarbylsilylgruppe ist, oder zwei R zusammen eine C₂-C₂₀ Ringstruktur bilden; B ein Brückenatom oder ein Brückengruppe zwischen zwei IndY-Liganden oder zwischen einem IndY-Liganden und dem Übergangsmetall M ist; m gleich 1 oder 2 ist; o gleich 0 oder 1 ist; und n gleich 4-m ist, wenn keine Brücke B vorhanden ist oder B ein Brückenatom oder ein Brückengruppe zwischen zwei IndY-Liganden ist, oder n gleich 4-m-o ist, wenn B ein Brückenatom oder ein Brückengruppe zwischen einem IndY-Liganden und dem Übergangsmetall M ist.

[0007] Unter mono- oder polysubstituiert wird verstanden, dass zusätzlich zum Substituenten Y gegebenenfalls andere Substituenten an den Ringen des Liganden IndY vorhanden sein können.

[0008] Unter kondensiert oder nicht-kondensiert wird verstanden, dass jeder Ring des Liganden IndY kondensiert oder nicht-kondensiert sein kann, d. h. mit mindestens einem weiteren Ring mindestens zwei Atome gemeinsam haben kann.

[0009] Unter homo- und heterozyklisch wird verstanden, dass jeder Ring des Liganden IndY nur Kohlenstoffringatome (homo- oder isozyklisch) haben kann oder andere Ringatome als Kohlenstoff (heterozyklisch) haben kann.

[0010] Bevorzugt hat die Indenylverbindung nach Formel (I) die nachfolgende Formel (III)



worin

M ein Metall, ausgewählt aus Zirkonium, Titan oder Hafnium ist,

D ein Element, ausgewählt aus Silizium (Si) oder Germanium (Ge) ist,

B eine Brücke ist, umfassend mindestens eine Gruppe aus $-(CH_2)_n-$, $-Si(R_3)_2-$, oder $-Ge(R_3)_2-$,

R¹ und R² die gleichen oder verschiedene Gruppen sind, ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einer C₁-C₁₀ Alkylgruppe, C₁-C₁₀ Alkoxygruppe, C₆-C₁₀ Arylgruppe, C₆-C₁₀ Aryloxygruppe, C₂-C₁₀ Alkenylgruppe, C₂-C₁₀ Arylalkylgruppe, C₂-C₁₀ Alkylarylgruppe, C₈-C₄₀ Arylalkenylgruppe oder einem Halogenatom, bevorzugt eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe und/oder ein Halogenatom

R³, R^{3'}-R⁶ die gleichen oder verschiedene Gruppen sind, ausgewählt aus Wasserstoff, einer C₁-C₁₀ Alkylgruppe, C₁-C₁₀ Alkoxygruppe, C₆-C₁₀ Arylgruppe, C₆-C₁₀ Aryloxygruppe, C₂-C₁₀ Alkenylgruppe, C₂-C₁₀ Arylalkylgruppe, C₂-C₁₀ Alkylarylgruppe, C₈-C₄₀ Arylalkenylgruppe und einem Halogenatom. Die R^{3'}- und R³-Gruppen können auch miteinander verknüpft sein um eine Ringstruktur zu bilden, und R⁴ kann auch Teil einer Ringstruktur sein.

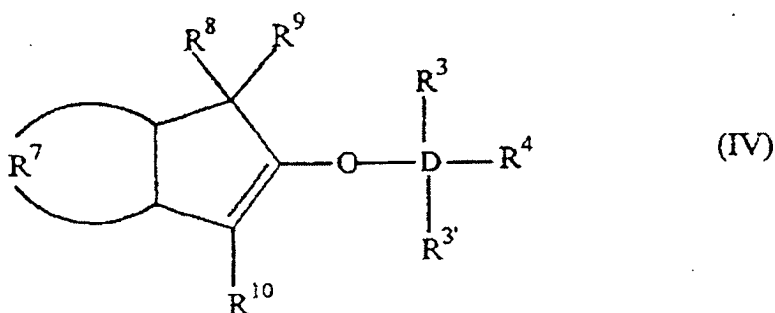
[0011] Bevorzugt ist M Zirkonium.

[0012] R^1 und R^2 sind bevorzugt gleich und am meisten bevorzugt sind sie Halogenatome, beispielsweise Chloratome.

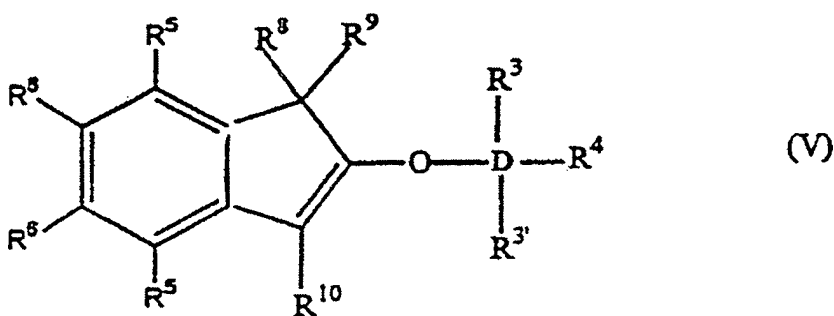
[0013] R^3 ist bevorzugt eine C_1 - C_{10} Alkyl- oder Arylgruppe und am meisten bevorzugt ist es eine Methylgruppe. Gleichermäßen ist R^4 bevorzugt eine C_1 - C_{10} Alkyl- oder Arylgruppe, beispielsweise eine tert.-Butylgruppe, t-Hexylgruppe oder Cyclohexylgruppe.

[0014] Am meisten bevorzugt ist D gleich Si, ist B gleich $-CH_2CH_2-$, ist $R^1 = R^2$ und gleich Chlor, ist R^3 gleich CH_3 und ist R^5 - R^6 aromatisch oder kondensiert aromatisch oder Alkyl oder Wasserstoff.

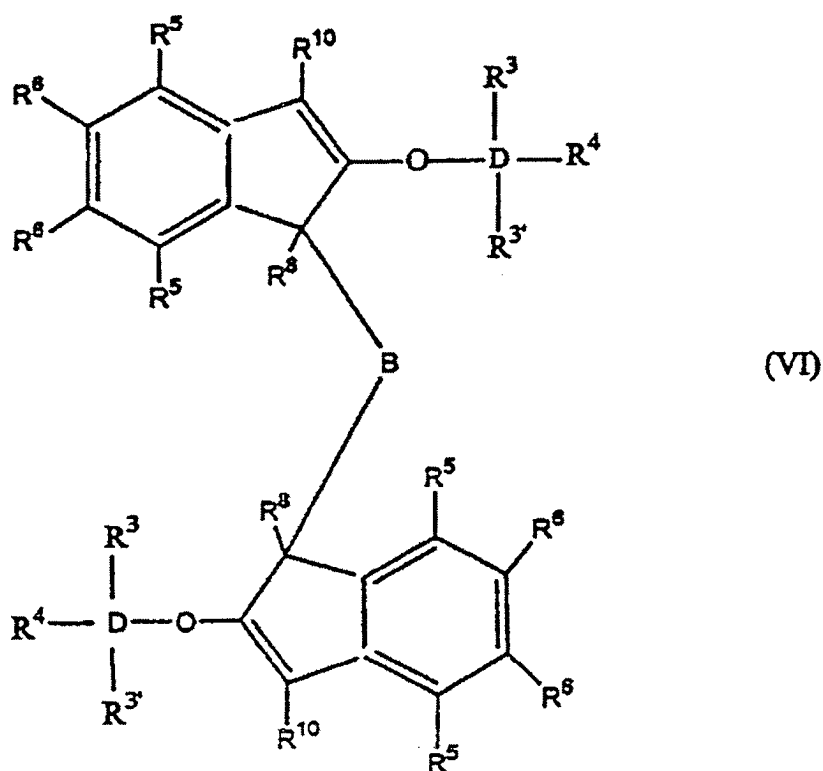
[0015] Die Erfindung betrifft auch 2-Trihydracarbyl- und 2-Trihydrocarbyloxysiloxyinden- und -germyloxyindenverbindungen mit der allgemeinen Formel:



worin: D Silizium oder Germanium ist; R^3 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} Hydrocarbylgruppe oder eine C_1 - C_{10} Hydrocarbyloxygruppe sind, oder mindestens zwei aus R^3 , R^3 und R^4 zusammen eine C_2 - C_{20} Ringstruktur bilden; R^7 eine vieratomige Kette ist, welche einen unsubstituierten oder substituierten, weiter nicht-kondensierten oder weiter kondensierten, homozyklischen (= isozyklischen) oder heterozyklischen, ungesättigten oder gesättigten, aliphatischen oder aromatischen sechsgliedrigen Ring bildet; und R^8 , R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} Hydrocarbylgruppe, eine C_1 - C_{10} Hydrocarbyloxygruppe, eine Tri- C_1 - C_{10} -hydrocarbylsilylgruppe oder eine Tri- C_1 - C_{10} -hydrocarbyloxysilylgruppe sind, oder einer aus R^8 und R^9 eine Gruppe B sein kann, welche ein Brückenatom oder eine Brückengruppe zu einer Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass wenn R^7 einen unsubstituierten Benzolring bildet, D Silizium ist, R^3 , R^3 und R^4 Methylgruppen sind und R^8 und R^{10} Wasserstoffe sind, R^9 kein Wasserstoff ist. Bevorzugt haben sie die Formel:

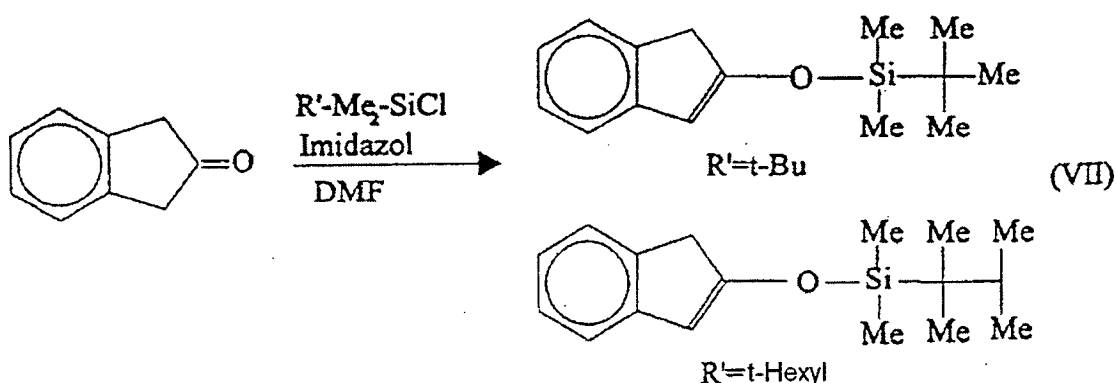


worin: R^3 , R^3 - R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} Arylgruppe, eine C_2 - C_{10} Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{22} Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{22} Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{23} Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom sind, oder mindestens zwei aus R^3 , R^3 und R^4 zusammen eine C_2 - C_{10} Ringstruktur bilden, und R^8 , R^9 und R^{10} die gleichen wie vorstehend sind, oder alternativ die Formel:



worin: R^3 , R^3 , R^4 , R^6 , R^8 , R^{10} und D die gleichen wie vorstehend sind, und B eine Brücke von mindestens einer der Gruppen $-(CH_2)_n-$, $-\text{Si}(R^3)_2-$, oder $-\text{Ge}(R^3)_2-$ ist, wobei n gleich 1–8 ist und R^3 gleich wie vorstehend ist. D ist bevorzugt Si.

[0016] Die erfindungsgemäßen Katalysatorverbindungen können aus 2-Indanon hergestellt werden. Diese Verbindung kann in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer Base und einem Chlorsilan umgesetzt werden, wobei 2-Siloxyinden in einer Ausbeute von über 80% gebildet wird. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylformamid (DMF) und Tetrahydrofuran (THF). Geeignete Basen sind beispielsweise Imidazol, Triethylamin (TEA) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en. Geeignete Chlorsilane sind beispielsweise tert.-Butyldimethylchlorsilan, t-Hexyldimethylchlorsilan und Cyclohexyldimethylchlorsilan. Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Reaktionsschema (VII):

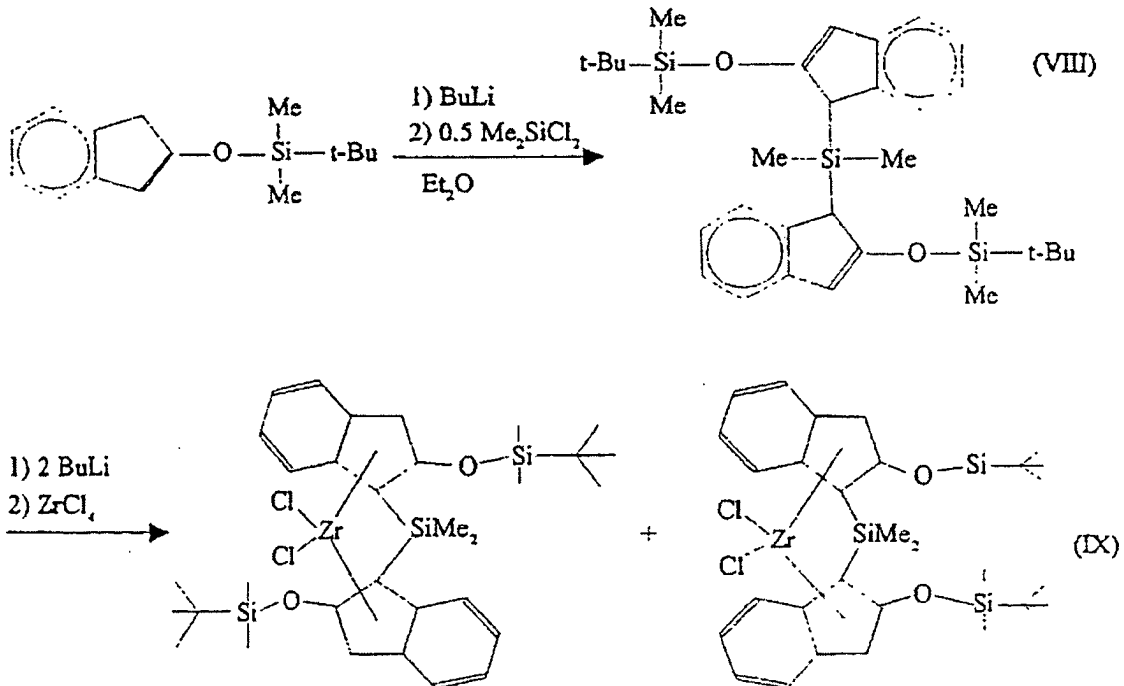


[0017] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)inden zunächst mit Butyllithium reagiert und danach mit Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2), wobei Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)silan gebildet wird.

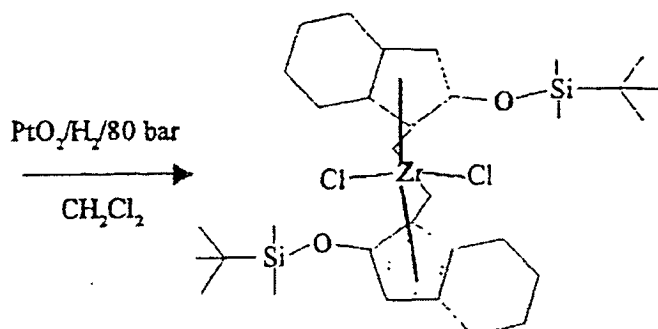
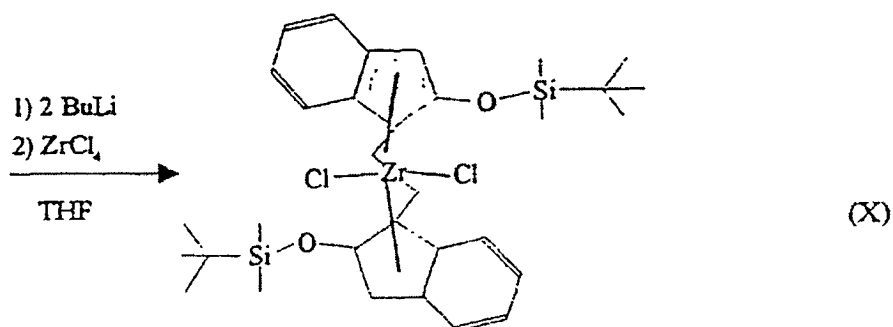
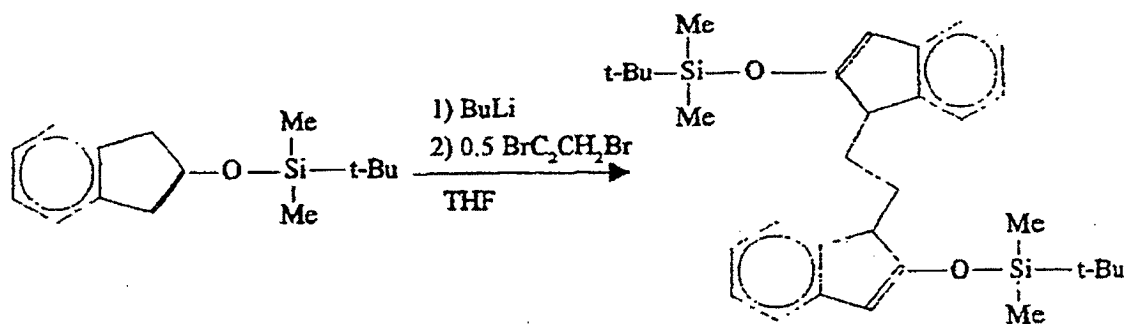
[0018] Butyllithium kann durch Methyllithium, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid ersetzt werden. Gleichermäßen kann Dimethyldichlorsilan durch ein beliebiges Dialkyl- oder Diarylsilan ersetzt werden. Silizium kann durch Germanium ersetzt werden.

[0019] Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)silan kann mit Butyllithium reagiert werden, was das entsprechende Bisolithiumsalz ergibt. Dieses Produkt kann mit Zirkoniumtetrachlorid reagiert werden, wobei [Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid als ein Gemisch der racemischen

und meso Diastereomere erhalten wird. Butyllithium kann ersetzt werden wie vorstehend beschrieben. Zirkoniumtetrachlorid kann durch Titantetrachlorid oder Hafniumtetrachlorid ersetzt werden, wobei die entsprechenden Titan- und Hafniumkomplexe erhalten werden. Die Reaktionen verlaufen gemäß den nachfolgenden Reaktionsschemata (VIII) und (IX):

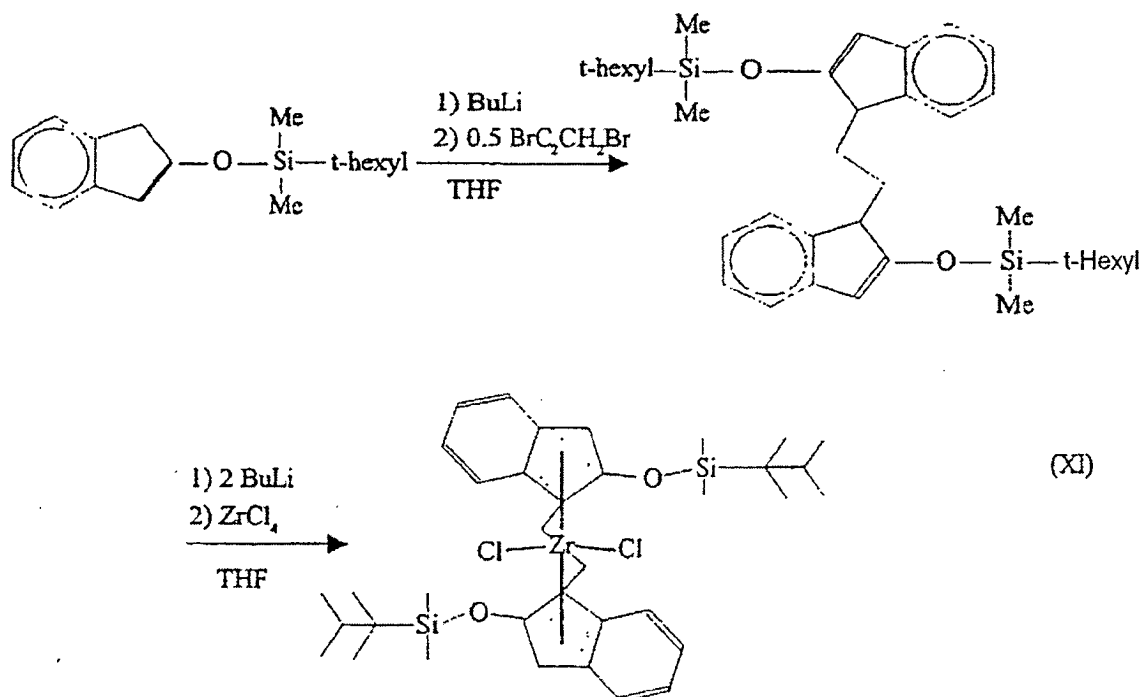


[0020] Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)inden zunächst mit Butyllithium und danach mit Dibromethan reagiert, wobei Bis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethan gebildet wird. Diese Verbindung kann mit zwei Äquivalenten Butyllithium reagiert werden, was das entsprechende Bislithiumsalz ergibt. Dieses kann danach mit Zirkoniumtetrachlorid reagiert werden, wobei [Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid erhalten wird. Das racemische Diastereomer des letzteren wird in großem Überschuss gebildet und wird vom meso-Isomer durch fraktionierte Kristallisierung leicht abgetrennt. Katalytische Hydrierung von racemischem [Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid ergibt den entsprechenden Tetrahydroindenylkomplex. Diese Reaktionen verlaufen gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema (X):



[0021] In den vorstehenden Reaktionen kann Butyllithium ersetzt werden wie vorstehend beschrieben. Zirkoniumtetrachlorid kann durch Titantetrachlorid oder Hafniumtetrachlorid ersetzt werden, wobei die entsprechenden Titan- und Hafniumkomplexe erhalten werden.

[0022] Gemäß einer nochmals weiteren Ausführungsform der Erfindung wird 2-(t-Hexyldimethylsiloxy)indenyl zunächst mit Butyllithium und danach mit Dibromethan reagiert, wobei Bis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan gebildet wird. Diese Verbindung kann mit zwei Äquivalenten Butyllithium reagiert werden, was das entsprechende Bislithiumsalz ergibt. Dieses kann danach mit Zirkoniumtetrachlorid reagiert werden, wobei [Ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid erhalten wird. Das racemische Diastereomer des letzteren wird in großem Überschuss gebildet und wird vom meso-Isomer durch fraktionierte Kristallisation leicht abgetrennt. Die Reaktionen verlaufen gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema (XI):



[0023] In den vorstehenden Reaktionen kann Butyllithium ersetzt werden wie vorstehend beschrieben. Zirkoniumtetrachlorid kann durch Titantetrachlorid oder Hafniumtetrachlorid ersetzt werden, wobei die entsprechenden Titan- und Hafniumkomplexe erhalten werden. Hydrierung von [Ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid ergibt den entsprechenden Tetrahydroindenylkomplex.

[0024] Veranschaulichende, aber nicht einschränkende Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen sind unter anderem 2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)inden, 2-(t-Hexyldimethylsilyloxy)inden, 2-(Cyclohexyldimethylsilyloxy)inden, 2-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)inden, Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)inden), Diphenylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)inden), Dimethylsilylbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)inden), Diphenylsilylbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)inden), Dimethylsilylbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)inden), Diphenylsilylbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)inden), Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)inden), Diphenylsilylbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)inden), racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Diphenylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Diphenylsilylbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Diphenylsilylbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Diphenylsilylbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Diphenylsilylbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Diphenylsilylbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Dimethylsilylbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, Bis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)indenyl)ethan, Bis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)ethan, Bis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)indenyl)ethan, Bis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)indenyl)ethan, [rac-Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Ethylenbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Ethylenbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid, [rac-Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Ethylenbis(2-(cyclohexyldimethylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, racemisches und meso [Ethylenbis(2-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid, Bis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)ethan und [rac-Ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid. Titan oder Hafnium können anstelle von Zirkonium in entsprechenden Komplexen verwendet werden.

[0025] Die erfindungsgemäßen Metallocenverbindungen können als Katalysatorkomponenten für die Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Die Olefine können ausgewählt werden aus Ethylen, Propylen, Buten, Penten, Hexen, Hepten und Octen oder Gemischen davon. Insbesondere können die Olefine aus Ethylen und Propylen und Gemischen davon oder zusammen mit anderen α -Olefinen ausgewählt werden.

[0026] Die Katalysatoren können entweder trägergestützt oder ungestützt sein. Die trägergestützten Katalysatoren werden hauptsächlich für Suspensions- und Gasphasenverfahren verwendet. Der Träger kann jeder Träger sein, der für Metallocene und andere Typen von Katalysatoren bekannt ist. Bevorzugte Träger sind Siliziumoxid und Aluminiumoxid.

[0027] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Kombination mit Aktivatorverbindungen, was organometallische Verbindungen sind, verwendet werden oder allen anderen Verbindungen, die in Kombination mit Metallocenverbindungen verwendet werden. Geeignete Cokatalysatoren sind beispielsweise Alkylaluminiumverbindungen, Aluminoxane, Methylaluminoxan oder modifiziertes Methylaluminoxan. Der bevorzugte Cokatalysator ist Methylalumoxan (MAO). Andere Cokatalysatoren, die verwendet werden können, umfassen Lewis-Säuren oder protische Säuren, wie etwa $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$ oder $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, welche kationische Metallocene mit kompatiblen nicht-kordinierenden Anionen erzeugen, in der Gegenwart oder Abwesenheit von Alkylaluminiumverbindungen. Besonders geeignete Aktivatoren sind beispielsweise Alumoxanverbindungen mit der Formel $\text{R}-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m-\text{AlR}_2$, wobei n gleich 1–40 ist, m gleich 3–40 ist und R eine C_1 - C_8 Alkylgruppe ist. Bevorzugt ist R eine Methylgruppe, und der bevorzugte Aktivator ist Methylalumoxan (MAO). Der Aktivator kann gemäß den in der Technik bekannten Methoden angewandt werden.

Experimenteller Teil

[0028] Alle Arbeitsschritte wurden in Argon- oder Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-, Vakuum- oder Handschuhkasten-Standardtechniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor Verwendung getrocknet und unter Argon destilliert. Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren wurden in CDCl_3 oder CD_2Cl_2 Lösung aufgezeichnet, unter Verwendung der NMR-Spektrometer JEOL JNM-LA400 oder JEOL JNM-A500, und gegen Tetramethylsilan (TMS) oder die restlichen Protonen der deuterierten Lösungsmittel abgeglichen. Direkte Elektronenionisation-Massenspektren (EIMS) wurden an einem Varian VG-7070E oder einem Varian-8000 Massenspektrometer erhalten.

KATALYSATORHERSTELLUNG

Beispiel 1

2-(tert-Butyldimethylsiloxy)inden

[0029] Eine Lösung von tert-Butyldimethylchlorsilan (248,69 g, 1,65 Mol) und Imidazol (112,33 g, 1,65 Mol) in DMF (900 ml) wurde mit 2-Indanon (198,24 g, 1,50 Mol) reagiert und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (800 ml) behandelt und mit Diethylether (3 × 400 ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 × 400 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter verringertem Druck entfernt, wobei ein orangefarbenes Öl zurück blieb. Destillation unter verringertem Druck ergab 331,2 g (89,6%) der Titelverbindung als ein gelbes Öl (Sdp. 105–107°C/0,1 mbar). ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7,19–7,07 (m, 3H); 6,97 (td, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, $^4\text{J} = 1,4$ Hz, 1H); 5,72 (dd, $^4\text{J} = 1,9$ Hz, 1,1 Hz, 1H); 3,24 (dd, $^4\text{J} = 1,7$ Hz, 1,1 Hz, 2H); 0,96 (s, 9H); 0,23 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,44; 145,14; 136,53; 126,44; 123,01; 122,39; 118,92; 106,58; 39,46; 25,59; 18,14; –4,68.

Beispiel 2

2-(t-Hexyldimethylsiloxy)inden

[0030] Eine Lösung von t-Hexyldimethylchlorsilan (100,0 g, 559,3 mMol) und Imidazol (38,08 g, 559,3 mMol) in DMF (350 ml) wurde mit 2-Indanon (67,40 g, 510,0 mMol) reagiert und danach zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (300 ml) behandelt und mit Et_2O (3 × 200 ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 × 200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen der Lösungsmittel ergab ein rotes Öl. Destillation unter verringertem Druck ergab 116,89 g (83,5%) der Titelverbindung als ein gelbes Öl (Sdp. 128–130°C/0,4 mbar). ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7,24–7,10 (m, 3H); 7,00 (td, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, $^4\text{J} = 1,3$ Hz, 1H); 5,74 (d, $^4\text{J} = 0,6$ Hz, 1H); 3,28 (s, 2H); 1,70 (sept, $^3\text{J} = 6,8$ Hz, 1H);

0,93 (s, 6H); 0,92 (d, $^3J = 6,8$ Hz, 6H); 0,29 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,82; 145,71; 137,03; 126,86; 123,45; 122,73; 119,29; 106,92; 40,00; 34,49; 25,51; 20,51; 18,89; -2,26.

Beispiel 3

2-(Cyclohexyldimethylsiloxy)inden

[0031] Eine Lösung von Cyclohexyldimethylchlorsilan (84,62 g, 478,7 mMol) und Imidazol (32,59 g, 478,7 mMol) in DMF (300 ml) wurde mit 2-Indanon (57,62 g, 436,0 mMol) reagiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser (300 ml) behandelt und mit Et_2O (3×200 ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser (3×300 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden entfernt, wobei ein orangefarbenes Öl zurück blieb. Destillation unter verringertem Druck ergab 81,67 g (68,8%) der Titelverbindung als ein gelbes Öl (Sdp. $140\text{--}142^\circ\text{C}/0,2$ mbar). ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7,25–7,11 (m, 3H); 7,01 (td, $^3J = 7,3$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, 1H); 5,76 (d, $^4J = 0,7$ Hz, 1H); 3,29 (s, 2H); 1,77–1,74 (m, 5H); 1,27–1,13 (m, 5H); 0,90 (s, 1H); 0,24 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,44; 145,24; 136,60; 126,47; 123,07; 122,37; 118,91; 106,32; 39,52; 27,69; 26,77; 26,46; 26,33; -3,55.

Beispiel 4

2-(tert-Butyldiphenylsiloxy)inden

[0032] Zu einer Lösung von tert-Butyldiphenylchlorsilan (42,43 g, 154,4 mMol) und DBU (25,64 g, 168,4 mMol) in Benzol (200 ml) wurde 2-Indanon (18,38 g, 139,1 mMol) auf ein Mal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, mit Et_2O (200 ml) verdünnt, mit 10% HCl (2×200 ml) und Wasser (2×200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abgedampft, wobei ein dunkelbraunes Öl zurück blieb. Destillation unter verringertem Druck ergab 38,22 g (74,1%) der Titelverbindung als ein gelbes Öl (Sdp. $172\text{--}175^\circ\text{C}/0,05$ mbar). ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7,77–7,74 (m, 4H); 7,46–7,36 (m, 6H); 7,18–7,16 (m, 1H); 7,11–7,07 (m, 1H); 6,98–6,94 (m, 2H); 5,48 (d, $^4J = 0,7$ Hz, 1H); 3,29 (s, 2H); 1,09 (s, 9H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,13; 145,17; 136,75; 135,53; 132,43; 130,20; 127,99; 126,51; 123,15; 122,49; 119,24; 107,91; 39,43; 26,60; 19,46.

Beispiel 5

2-(tert-Butyldimethylsiloxy)bisbenz[e,g]inden

[0033] Zu einer Suspension von Bisbenz[e,g]indanon (35,90 g, 154,5 mMol) und tert-Butyldimethylchlorsilan (28,00 g, 185,5 mMol) in Benzol (300 ml) wurde DBU (30,60 g, 201,0 mMol) zugetropft, während das Reaktionsgemisch mit einem Eisbad kalt gehalten wurde. Das Rühren wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur fortgesetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser (200 ml), 5% HCl (2×200 ml), Wasser (200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen der Lösungsmittel blieb ein Rückstand zurück, der mit MeOH (3×200 ml) gewaschen wurde, wobei die Titelverbindung (38,35 g, 110,7 mMol, 71,6%) als ein leicht rosafarbenes Pulver erhalten wurde. EIMS (berechnet/gefunden): 346,1753/346,1744. ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 8,72–8,67 (m, 1H); 8,66–8,62 (m, 1H); 8,02–7,96 (m, 1H); 7,82–7,99 (m, 1H); 7,62–7,57 (m, 2H); 7,56–7,50 (m, 1H); 7,49–7,44 (m, 1H); 6,32 (m, 1H); 3,73 (m, 2H); 1,03 (s, 9H); 0,33 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 163,16; 139,79; 130,11; 129,41; 128,34; 127,73; 127,21; 126,67; 126,07; 125,53; 124,42; 123,91; 123,38; 123,24; 122,96; 104,55; 39,81; 25,68; 18,29; -4,50.

Beispiel 6

2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-4,7-dimethylinden

[0034] Zu einer Lösung von tert-Butyldimethylchlorsilan (2,85 g, 18,9 mMol) und 4,7-Dimethyl-2-indanon (2,53 g, 15,8 mMol, erhalten durch Oxidation von 4,7-Dimethylinden) in Benzol (30 ml) wurde DBU (3,13 g, 20,5 mMol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Et_2O (50 ml) verdünnt, mit Wasser (2×50 ml), 5% HCl (50 ml), Wasser (2×50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen der Lösungsmittel blieb ein dunkles Öl zurück, das in Pentan (30 ml) aufgelöst wurde. Die nicht-abreagierten Ausgangsmaterialien wurden bei -15°C kristallisiert und durch Filtration entfernt. Verdampfen des Lösungsmittels ergab 3,03 g (69,9%) der ziemlich reinen Titelverbindung als ein orangefarbenes Öl. ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 6,94 (dq, $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 0,3$ Hz, 1H); 6,78 (dq, $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 0,3$ Hz, 1H); 5,84 (t, $^4J = 1,1$ Hz, 1H); 3,20 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 1,00 (s, 9H); 0,27

(s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,08; 143,39; 134,89; 129,45; 127,78; 125,49; 123,84; 105,28; 38,80; 25,65; 18,29; 18,21; -4,57.

Beispiel 7

Bis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethan

[0035] Zu einer Lösung von 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)inden (36,96 g, 150,0 mMol) in THF (150 ml) bei 0°C wurde n-BuLi (60,0 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen, 150,0 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde danach auf -80°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Dibromethan (14,09 g, 75,0 mMol) in THF (50 ml) behandelt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (300 ml) gewaschen. Lösungsmittel aus der organischen Phase wurden abgedampft und das Produkt wurde in Et_2O (300 ml) aufgelöst, mit Wasser (2 × 200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Wiederholte Kristallisationen bei -15°C ergaben 22,54 g (57,9%) der Titelverbindung als einen schmutzig weißen Feststoff. Die erste Kristallfraktion bestand aus diastereomer reinem Material (Smp. 108–110°C). EIMS (berechnet/gefunden): 518,3036/518,3028. ^1H NMR (CDCl_3 , δ , Hauptdiastereomer): 7,18–7,07 (m, 6H); 6,97 (td, $^3\text{J} = 7,4$ Hz, $^4\text{J} = 1,3$ Hz, 2H); 5,66 (s, 2H); 3,17 (m, 2H); 1,89–1,84 (m, AA', 2H); 1,59–1,54 (m, BB', 2H); 0,94 (s, 18H); 0,23 (s, 6H); 0,21 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , Hauptdiastereomer): 164,96; 144,39; 140,62; 126,50; 122,58; 122,41; 118,74; 104,97; 49,18; 25,67; 24,34; 18,12; -4,68; -4,88. ^1H NMR (CDCl_3 , δ , Nebendiastereomer): 7,17–7,05 (m, 6H); 6,97 (td, $^3\text{J} = 7,4$ Hz, $^4\text{J} = 1,2$ Hz, 2H); 5,63 (s, 2H); 3,21 (m, 2H); 1,76–1,75 (m, 4H); 0,94 (s, 18H); 0,22 (s, 6H); 0,20 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , Nebendiastereomer): 165,18; 144,35; 140,68; 126,53; 122,71; 122,35; 118,74; 104,87; 49,04; 25,67; 25,30; 18,14; -4,77.

Beispiel 8

Bis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan

[0036] Zu einer Lösung von 2-(t-Hexyldimethylsiloxy)inden (68,62 g, 250,0 mMol) in THF (250 ml) bei 0°C wurde n-BuLi (100,0 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen, 250,0 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde danach auf -80°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Dibromethan (23,48 g, 125,0 mMol) in THF (100 ml) behandelt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (350 ml) gewaschen. Lösungsmittel aus der organischen Phase wurden abgedampft und das Produkt wurde in Et_2O (350 ml) aufgelöst, mit Wasser (2 × 300 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Wiederholte Kristallisationen bei -15°C ergaben 37,48 g (52,2%) der Titelverbindung als schmutzig weiße Kristalle. Die erste Kristallfraktion bestand aus diastereomer reinem Material, das zur spektralen Charakterisierung verwendet wurde. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 574,3662/574,3659. ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7,22–7,07 (m, 6H); 6,97 (td, $^3\text{J} = 7,4$ Hz, $^4\text{J} = 1,2$ Hz, 2H); 5,65 (s, 2H); 3,15 (m, 2H); 1,91–1,84 (m, AA', 2H); 1,67 (sept, $^3\text{J} = 6,8$ Hz, 2H); 1,57–1,50 (m, BB', 2H); 0,89 (m, 24H); 0,27 (s, 6H); 0,24 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 164,75; 144,45; 140,58; 126,46; 122,60; 122,23; 118,68; 104,96; 49,24; 33,93; 25,03; 24,32; 20,14; 20,02; 18,51; 18,47; -2,66; -2,95.

Beispiel 9

Bis(2-(cyclohexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan

[0037] Zu einer eisgekühlten Lösung von 2-(Cyclohexyldimethylsiloxy)inden (13,62 g, 50,0 mMol) in THF (50 ml) wurde n-BuLi (20,0 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen, 50,0 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde danach auf -80°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Dibromethan (4,70 g, 25,0 mMol) in THF (30 ml) behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (150 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Lösungsmittel wurden abgedampft und das zurückbleibende Öl wurde in Et_2O (100 ml) aufgelöst. Wiederholte Kristallisationen ergaben eine Gesamtausbeute von 4,03 g (28,2%) der Titelverbindung als schmutzig weiße Kristalle. Die erste Kristallfraktion wurde für die spektrale Charakterisierung verwendet. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 570,3349/570,3342. ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 7,19–7,07 (m, 6H); 6,99 (td, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, $^4\text{J} = 1,3$ Hz, 2H); 5,65 (s, 2H); 3,17 (m, 2H); 1,84–1,79 (m, AA', 2H); 1,73 (m, 10H); 1,59–1,54 (m, BB', 2H); 1,20 (m, 10H); 0,84 (m, 2H); 0,22 (s, 6H); 0,22 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 164,98; 144,47; 140,65; 126,51; 122,52; 122,33; 118,72; 104,64; 49,09; 27,72; 26,80; 26,48; 26,37; 24,29; -3,60.

Beispiel 10

Bis(2-(tert-butyldiphenylsiloxy)indenyl)ethan

[0038] Zu einer Lösung von 2-(tert-Butyldiphenylsiloxy)inden (32,6 g, 88,0 mMol) in THF (200 ml) bei 0°C wurde n-BuLi (35,5 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 88,8 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde danach auf -80°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Dibromethan (8,26 g, 44,0 mMol) in THF (50 ml) behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (2 × 300 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen der Lösungsmittel ergab ein braunes Öl, das in siedendem Et₂O (300 ml) aufgelöst wurde. Abkühlen auf -15°C ergab 13,7 g (40,7%) der Titelverbindung als ein Diastereomer reines, weißes mikrokristallines Pulver. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 766,3662/766,3641. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,78–7,75 (m, 4H); 7,71–7,68 (m, 4H); 7,48–7,33 (m, 12H); 7,22–7,20 (m, 2H); 7,09–7,05 (m, 2H); 6,93–6,88 (m, 4H); 5,28 (s, 2H); 3,36 (m, 2H); 2,21–2,15 (m, AA', 2H); 1,85–1,79 (m, BB', 2H); 1,06 (s, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,06; 144,19; 140,54; 135,45; 132,28; 131,91; 130,06; 129,99; 127,84; 127,79; 126,45; 122,65; 122,54; 119,06; 106,81; 49,25; 26,61; 25,10; 19,38. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und in siedendem Pentan (150 ml) aufgelöst. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf -15°C ergab die zweite Ernte von 1,62 g (4,8%) der Titelverbindung als ein braunes Pulver, das mit dem Nebendiastereomer angereichert war (Gesamtausbeute 45,5%).

Beispiel 11

Bis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)bisbenz[e,g]indenyl)ethan

[0039] Zu einer eisgekühlten Lösung von 2-(tert-Butyldimethylsiloxybisbenzyl[e,g]inden (20,00 g, 63,48 mMol) in THF (80 ml) wurde n-BuLi (25,4 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen, 63,50 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum entfernt und Toluol (200 ml) wurde zugegeben. Die resultierende Lösung wurde auf -80°C gekühlt und Dibromethan (5,95 g, 31,67 mMol) in Toluol (20 ml) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (2 × 100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf -15°C ergab die Titelverbindung (900 mg, 1,25 mMol, 3,9%) als einen schmutzig weißen Feststoff. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 718,3662/718,3659. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 8,73–8,69 (m, 2H); 8,66 (dt, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 0,6 Hz, 2H); 8,02–7,98 (m, 2H); 7,63–7,58 (m, 6H); 7,42 (ddd, ³J = 8,2 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 2H); 7,34 (ddd, ³J = 8,2 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, 2H); 6,17 (d, ⁴J = 0,4 Hz, 2H); 3,57–3,54 (m, 2H); 2,09–2,06 (m, 2H); 1,76–1,73 (m, 2H); 0,72 (s, 18H); 0,11 (s, 6H); 0,03 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 166,68; 139,37; 131,67; 130,32; 129,25; 127,93; 127,04; 126,70; 125,91; 125,46; 124,54; 123,61; 123,43; 123,20; 122,97; 102,67; 49,93; 25,48; 23,68; 18,04; -4,82; -5,03.

Beispiel 12

Bis(1-(trimethylsilyl)-2-(tert-butyldimethylsiloxy)-3-indenyl)ethan

[0040] Zu einer Lösung von Bis(2-tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethan (10,38 g, 20,0 mMol) in THF (100 ml) bei -20°C wurde n-BuLi (16,1 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 40,2 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der resultierenden Lösung wurde Chlortrimethylsilan (6,85 g, 63,0 mMol, 8,0 ml) bei 0°C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Lösungsmittel wurden abgedampft. Der zurückbleibende orangefarbene Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und durch Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das Produkt wurde in Et₂O (150 ml) aufgelöst. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf 0°C ergab 10,29 g (77,6%) eines 2 : 1 Diastereomergemisches der Titelverbindung als schmutzig weiße Kristalle. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 662,3827/662,3834. ¹H NMR (CD₂Cl₂, δ, Haupt/Nebendiastereomer): 7,51–7,49 (m, 2H, Haupt); 7,42–7,40 (m, 2H, Neben); 7,29–7,24 (m, 4 + 2H, Haupt/Neben); 7,22–7,17 (m, 2H, Neben); 7,08–7,02 (m, 2 + 2H, Haupt/Neben); 3,29 (s, 1H, Neben); 3,27 (s, 1H, Haupt); 3,00–2,96 (m, AA', 2H, Neben); 2,72–2,65 (m, AA'BB', 4H, Haupt); 2,44–2,40 (m, BB', 2H, Neben); 1,02 (s, 18H, Haupt); 1,01 (s, 18H, Neben); 0,20 (s, 6H, Neben); 0,19 (s, 6H, Haupt); 0,10 (s, 6H, Neben); 0,05 (s, 6H, Haupt); 0,02 (s, 18H, Neben); 0,01 (s, 18H, Haupt). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ, Hauptdiastereomer): 158,32; 144,56; 139,24; 125,09; 122,74; 121,98; 119,89; 118,08; 45,08; 26,14; 24,06; 18,52; -2,39; -3,40; -4,66. ¹³C NMR (CDCl₃, δ, Nebendiastereomer): 158,08; 144,50; 139,14; 124,97; 122,62; 121,95; 119,95; 118,50; 45,13; 26,14; 23,86; 18,47; -2,29; -3,40; -4,24.

Beispiel 13

Dimethylbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)silan

[0041] Zu einer Lösung von 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)inden (12,32 g, 50,0 mMol) in Et₂O (50 ml) bei 0°C wurde n-BuLi (20,0 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 50,0 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde danach zu einer Lösung von Dimethyldichlorsilan (3,03 ml, 25,0 mMol) in Et₂O (25 ml) bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (150 ml), Wasser (3 × 100 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen der Lösungsmittel ergab ein rotes Öl, das in einem 1 : 1 Gemisch von MeOH und Aceton aufgelöst wurde. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf -30°C ergab 5,78 g (42,1%) der Titelverbindung als leicht gelbe Kristalle. Die erste Ernte bestand ausschließlich aus dem racemischen Diastereomer. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 548,2962/548,2958. Smp. 92–94°C. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,22–7,14 (m, 6H); 6,98 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 2H); 5,85 (s, 2H); 3,99 (s, 2H); 0,97 (s, 18H); 0,34 (s, 6H); 0,28 (s, 6H); -0,23 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,96; 144,44; 137,55; 125,13; 122,75; 121,41; 118,83; 104,00; 43,06; 25,77; 18,20; -4,34; -4,88; -6,99. Der ölige Rückstand wurde ausgiebig mit kaltem MeOH (3 × 50 ml), kaltem Pentan (50 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wobei 3,47 g (24,8%) des ziemlich reinen meso-Diastereomers als ein rotes Öl erhalten wurden (Gesamtausbeute 66,9%).

Beispiel 14

Dimethylbis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)silan

[0042] Zu einer Lösung von 2-(t-Hexyldimethylsiloxy)inden (35,58 g, 129,6 mMol) in Et₂O (120 ml) bei 0°C wurde n-BuLi (52,4 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 130,9 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde danach zu einer Lösung von Dimethyldichlorsilan (7,9 ml, 64,8 mMol) in Et₂O (50 ml) bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (300 ml), Wasser (2 × 200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen der Lösungsmittel ergab ein rotes Öl, das in einem 4 : 1 Gemisch von MeOH und Aceton aufgelöst wurde. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf -30°C ergab 11,67 g (29,7%) der Titelverbindung als ein weißes Pulver. Die kristalline erste Ernte bestand ausschließlich aus dem racemischen Diastereomer. EIMS (berechnet/gefunden): m/e 604,3588/604,3585. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,22–7,13 (m, 6H); 6,98 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 2H); 5,85 (s, 2H); 3,99 (s, 2H); 1,72 (sept, ³J = 6,9 Hz, 2H); 0,94 (s, 6H); 0,94 (s, 6H); 0,90 (d, ³J = 6,9 Hz, 6H); 0,89 (d, ³J = 6,9 Hz, 6H); 0,38 (s, 6H); 0,34 (s, 6H); -0,23 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,87; 144,49; 137,53; 125,13; 122,86; 121,38; 118,84; 104,26; 43,15; 33,76; 25,19; 20,17; 20,08; 18,54; 18,45; -2,30; -2,75; -6,73. Der ölige Rückstand wurde mit kaltem MeOH (3 × 100 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wobei 14,02 g (35,8%) des ziemlich reinen meso-Diastereomers als ein rotes Öl erhalten wurden (Gesamtausbeute 65,5%).

Beispiel 15

[Bis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)bisbenz[e,g]indenyl)]zirkoniumdichlorid

[0043] Zu einer Lösung von 2-tert-Butyldimethylsiloxy)bisbenz[e,g]inden (6,83 g, 19,7 mMol) in THF (50 ml) wurde bei -20°C n-BuLi (7,9 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen, 19,7 mMol) zugetropft. Die resultierende rote Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und wurde mittels einer Kanüle einer Lösung von ZrCl₄ (2,24 g, 9,6 mMol) in THF (50 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Verdampfen des THF blieb ein Feststoff zurück, der mit CH₂Cl₂ (50 ml) extrahiert wurde und durch Celite filtriert wurde, um Lithiumchlorid zu entfernen. Nach Verdampfen des CH₂Cl₂ blieb ein roter öliger Feststoff zurück, der mit Et₂O (2 × 50 ml) gewaschen wurde, wobei 2,97 g (34,0%) der Titelverbindung als ein blassgrünes Pulver zurück bleiben. Im EIMS Massenspektrum der Titelverbindung wurden Stammionen der Zusammensetzung C₄₆H₅₀Si₂O₂ZrCl₂⁺ in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bei m/e = 850–859 beobachtet. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 8,45 (m, 4H); 7,66 (m, 4H); 7,50–7,41 (m, 8H); 6,24 (s, 4H); 1,08 (s, 18H); 0,34 (s, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 153,11; 129,88; 129,02; 128,21; 128,13; 126,95; 126,82; 124,25; 123,37; 118,32; 97,22; 25,80; 18,48; -4,12.

Beispiel 16

rac-[Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid

[0044] Zu einer eisgekühlten Lösung von Bis(2-tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethan (5,37 g, 10,3 mMol) in THF (50 ml) wurde n-Buli (8,3 ml einer 2,5 M Lösung in Hexanen, 20,7 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende schmutzig gelbe Suspension wurde danach mittels einer Kanüle einer Suspension von $ZrCl_4$ (2,41 g, 10,3 mMol) in THF (20 ml) bei $-80^\circ C$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Verdampfen der Lösungsmittel blieb ein gelber Feststoff zurück, der mit CH_2Cl_2 (150 ml) extrahiert wurde und durch Celite filtriert wurde, um Lithiumchlorid zu entfernen. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf $-30^\circ C$ ergab 1,47 g (21,0%) der Titelverbindung als einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Im EIMS Massenspektrum der Titelverbindung wurden Stammionen der Zusammensetzung $C_{32}H_{44}Si_2O_2ZrCl_2^+$ in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bei $m/e = 676-684$ beobachtet. 1H NMR (CD_2Cl_2 , δ): 7,64 (dq, $J = 8,6$ Hz, 1,9 Hz, 0,9 Hz, 2H); 7,31-7,27 (m, 4H); 7,07-7,03 (m, 2H); 5,93 (d, $J = 0,8$ Hz, 2H); 4,01-3,90 (m, AA', 2H); 3,58-3,47 (m, BB', 2H); 1,00 (s, 18H); 0,20 (s, 6H); 0,19 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ): 150,12; 126,17; 125,14; 124,86; 124,79; 123,35; 116,99; 108,54; 98,61; 26,30; 25,80; 18,61; -3,94; -4,27.

Beispiel 17

rac-[Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]1-zirkoniumdichlorid

[0045] Ein Gemisch von rac-[Ethylenbis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)]-zirkoniumdichlorid (1,00 g, 1,47 mMol) und PtO_2 (20 mg) in CH_2Cl_2 (150 ml) wurde 16 h bei 70 bar in einem gerührten Reaktor hydriert. Die hellgrüne Suspension wurde durch Celite filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde in Hexan (50 ml) aufgelöst und auf $0^\circ C$ abgekühlt, wobei 0,80 g (79,2%) der Titelverbindung als ein hellgrüner mikrokristalliner Feststoff erhalten wurden. Im EIMS Massenspektrum der Titelverbindung wurden Stammionen der Zusammensetzung $C_{32}H_{52}Si_2O_2ZrCl_2^+$ in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bei $m/e = 684-692$ beobachtet. 1H NMR (CD_2Cl_2 , δ): 5,69 (s, 2H); 3,39-3,29 (m, AA', 2H); 3,04-2,97 (m, 2H); 2,85-2,77 (m, 2H); 2,73-2,64 (m, BB', 2H); 2,48-2,34 (m, 4H); 1,90-1,70 (m, 4H); 1,59-1,42 (m, 4H); 0,92 (s, 18H); 0,20 (s, 6H); 0,16 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ): 142,24; 127,66; 117,29; 114,18; 106,45; 25,46; 24,46; 23,80; 22,05; 21,92; 21,75; 18,10; -4,09; -4,65.

Beispiel 18

rac-Ethylenbis(2-tert-butyldimethylsiloxy-1-indenyl)hafniumdichlorid

[0046] Zu einer Lösung von Bis(2-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethan (10,38 g, 20,0 mMol) in THF (80 ml) bei $0^\circ C$ wurde n-Buli (16,1 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 40,2 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum entfernt und das resultierende schmutzig weiße Pulver wurde mit $HfCl_4$ (6,41 g, 20,0 mMol) gemischt. Das Gemisch wurde auf $-80^\circ C$ gekühlt und vorgekühltes CH_2Cl_2 (150 ml) wurde zugegeben. Die hellgelbe Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und durch Celite filtriert, um Lithiumchlorid zu entfernen. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf $-30^\circ C$ ergab 1,96 g (12,8%) der Titelverbindung als einen hellgelben mikrokristallinen Feststoff. Im EIMS Massenspektrum der Titelverbindung wurden Stammionen der Zusammensetzung $C_{32}H_{44}Si_2O_2HfCl_2^+$ in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bei $m/e = 760-774$ beobachtet. 1H NMR (CD_2Cl_2 , δ): 7,64 (dq, $J = 8,5$ Hz, 1,8 Hz, 1,0 Hz, 2H); 7,34-7,25 (m, 4H); 7,05-7,01 (m, 2H); 5,86 (d, $^4J = 0,7$ Hz, 2H); 4,02-3,92 (AA', 2H); 3,71-3,61 (BB', 2H); 1,02 (s, 18H); 0,22 (s, 6H); 0,21 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ): 148,64; 126,19; 124,97; 124,35; 124,30; 123,49; 115,47; 105,37; 96,46; 25,84; 25,52; 18,62; -3,92; -4,26.

Beispiel 19

rac-[Ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid

[0047] Zu einer eisgekühlten Lösung von Bis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan (11,50 g, 20,0 mMol) in THF (100 ml) wurde n-Buli (16,0 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 40,0 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende schmutzig gelbe Suspension wurde danach mittels einer Kanüle einer Suspension von $ZrCl_4$ (4,66 g, 20,0 mMol) in THF (25 ml) bei $-80^\circ C$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Verdampfen der Lösungsmittel blieb ein gelber Feststoff zurück, der mit CH_2Cl_2 (150 ml) extrahiert wurde und

durch Celite filtriert wurde, um Lithiumchlorid zu entfernen. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf -30°C ergab 3,25 g (22,1%) der Titelverbindung als einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Einkristalle für Röntgenbeugung wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur erhalten. Im EIMS Massenspektrum der Titelverbindung wurden Stammionen der Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Si}_2\text{O}_2\text{ZrCl}_2^+$ in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bei $m/e = 732\text{--}740$ beobachtet. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ): 7,66 (dq, $J = 8,6$ Hz, 1,8 Hz, 1,0 Hz, 2H); 7,35–7,29 (m, 4H); 7,08–7,04 (m, 2H); 5,95 (d, $^4J = 0,6$ Hz, 2H); 4,04–3,94 (m, AA', 2H); 3,56–3,46 (m, BB', 2H); 1,74 (sept, $^3J = 6,8$ Hz, 2H); 0,99 (s, 6H); 0,97 (s, 6H); 0,95 (d, $^3J = 6,8$ Hz, 6H); 0,94 (d, $^3J = 6,8$ Hz, 6H); 0,26 (s, 6H); 0,25 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ): 150,48; 126,13; 125,18; 125,10; 124,85; 123,32; 116,94; 98,53; 34,22; 26,41; 25,84; 20,35; 20,14; 18,80; 18,64; $-1,62$; $-2,01$.

Beispiel 20

rac- und meso-[Dimethylsilylenbis(2-(tert-butyl(dimethylsilyloxy)indenyl)]zirkoniumdichlorid

[0048] Zu einer Lösung von Dimethylbis(2-(tert-butyl(dimethylsilyloxy)indenyl)silan (10,98 g, 20,0 mMol) in Et_2O (40 ml) bei 0°C wurde n-Buli (16,0 ml einer 2,5 M Lösung in Hexan, 40,0 mMol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum entfernt, wobei ein schmutzig weißes Pulver zurück blieb, das mit ZrCl_4 (4,66 g, 20 mMol) gemischt wurde. Das Gemisch wurde auf -80°C gekühlt und vorgekühltes CH_2Cl_2 (150 ml) wurde zugegeben. Die hellgelbe Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und durch Celite filtriert, um Lithiumchlorid zu entfernen. Aufkonzentrieren und Abkühlen auf -30°C ergab 7,95 g (56,0%) eines annähernd 2 : 1 rac/meso-Gemisches der ziemlich reinen Titelverbindung als ein hellgelbes Pulver. Im EIMS Massenspektrum der Titelverbindung wurden Stammionen der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Si}_3\text{O}_2\text{ZrCl}_2^+$ in den entsprechenden Isotopenverhältnissen bei $m/e = 706\text{--}714$ beobachtet. Kleine Mengen des ziemlich reinen rac-Diastereomers der Titelverbindung wurden erhalten durch Ausführen der Reaktion in THF-Lösung, gefolgt von Entfernen von LiCl und Kristallisation aus Et_2O . ^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , rac): 7,47–7,44 (m, 2H); 7,37–7,27 (m, 4H); 6,91–6,87 (m, 2H); 6,22 (d, $^4J = 0,8$ Hz, 2H); 1,19 (s, 6H); 0,92 (s, 18H); 0,27 (s, 6H); 0,21 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , rac): 155,89; 128,69; 127,13; 126,84; 125,07; 124,94; 119,69; 104,50; 73,22; 26,12; 19,23; 1,04; $-3,36$; $-3,87$.

POLYMERISATIONSTESTS

Beispiel 21

[0049] Die Polymerisationen wurden in einem 0,5 l Büchi-Glasautoklav in 200 ml Toluol durchgeführt. In einem typischen Lauf wurde die Hälfte der MAO/Toluol-Lösung dem Reaktor zugegeben und 5 Minuten gerührt, um Verunreinigungen im Reaktor zu reduzieren. In einer parallelen Prozedur wurden 10–15 μMol des Metallocens in der restlichen Hälfte der MAO/Toluol-Lösung aufgelöst und 5 min bei 25°C präaktiviert. Das Katalysator/Aktivator-Gemisch wurde in den Reaktor gegeben und die Polymerisation wurde durch Einleiten des Olefinmonomers gestartet. Die Polymerisation wurde nach 20 oder 60 Minuten durch Zugabe von Ethanol oder Methanol unterbrochen. Das Polymer wurde nach Waschen mit Ethanol/HCl oder Methanol/HCl analysiert.

[0050] Methylalumoxan (MAO) wurde als eine 29,3 Gew.-% Toluollösung verwendet (Al gesamt 13,1% w/w, Al als TMA 3,50% w/w). Ethylen und Propylen mit hoher Reinheit (99,5%) wurden als Monomere verwendet.

[0051] Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Kat. Ex.	Polym.- Temperatur	Druck bar	Al:Zr	Aktivität kgPP/Mol	M _w	M _w /M _n
1*)	0	1,30	3000:1	500	33100	1,9
1	20	2,00	3000:1	5300	19000	2,4
1	40	2,70	3000:1	9000	9200	2,7
1	60	3,40	3000:1	7000	7000	2,9
1	80	4,10	3000:1	3500	3400	2,6
1	40	2,70	50:1	200	27700	1,8
1	40	2,70	250:1	8500	17700	2,1
1	40	2,70	500:1	9900	15900	2,2
1	40	2,70	1000:1	9400	13500	2,4
1	40	2,70	10000:1	10200	4600	2,3
2**)	20	2,00	3000:1	20	123000	2,1
2	40	2,70	3000:1	150	37800	1,8
2	60	3,40	3000:1	500	12600	1,8

*) 1 bedeutet den Katalysator $\text{rac.}[\text{Et}-(2-(t\text{-BuMe}_2\text{SiO})\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$

**) 2 bedeutet den Katalysator $\text{rac.}[\text{Et}-(2-(t\text{-BuMe}_2\text{SiO})\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$

Beispiel 22

[0052] Propylen wurde gemäß Beispiel 21 polymerisiert. Die Bedingungen und die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Metalocen	Aktivität kgPP/Mol Zr/h	M _w g(Mol)	M _w /M _n	T _m °C
$\text{rac-Et}[2-(t\text{-BuMe}_2\text{SiO})\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	5300	19900	2,4	148
$\text{rac-Et}[t\text{-hexylMe}_2\text{SiO})\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	2700	16100	2,1	146
$\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$	2300	53200	2,0	146
$\text{rac-Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$	800	33000	2,0	138

T_{pol} = 20°C; p = 2,0 bar; Polymerisationsdauer = 60 min; Al : Zr = 3000 : 1

Beispiel 23

[0053] Die Polymerisationen mit dem Katalysatorsystem $[\text{Metalocen}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]^-$ wurden bei -20°C und 2,0 bar Propylendruck ausgeführt, unter Verwendung von Triethylaluminium (TEA) als einen Abfänger für Verunreinigungen. In einem typischen Lauf wurden 0,3 g TEA mit 50 ml Toluol gerührt, gefolgt von der Zugabe von 5 µMol des Metallocens. Das Kation-bildende Mittel (14 µMol) wurde über eine Spritze zugegeben. Die Polymerisation wurde nach 60 Minuten durch Zugabe von Ethanol oder Methanol unterbrochen. Das Polymer wurde nach Waschen mit Ethanol/HCl oder Methanol/HCl analysiert.

[0054] Die Bedingungen und die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Metalloccen	Aktivität kgPP/Mol M/h	[mm] (%)	[mmmm] (%)
[rac.-Et-[2-(t-BuMe ₂ SiO)Ind] ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	7500	96,0	95,3
[rac.-Et(Ind) ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	4600	94,9	93,7
[rac.-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	4600	95,7	94,9

Temperatur = -20°C; Polymerisationsdauer = 20 min

Beispiel 24

[0055] Ethylen wurde wie vorstehend polymerisiert. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Ethylenpolymerisation mit den Katalysatorsystemen

Et[IndOSiMe₂tBu]₂ZrCl₂/MAO und Me₂Si[IndH₄]₂ZrCl₂/MAO/(Referenz) in Toluol (Al : Zr = 3000 : 1; Monomerdruck = 2 bar)

Lauf	Katalysator	Aktivität kg PE Mol Zr/h	T _p °C	M _w	M _w /M _n	T _m °C	Krist. %
1	Et[IndOSiMe ₂ tBu] ₂ ZrCl ₂	6900	80	14700	3,8	126	65
2	Me ₂ Si[IndH ₄] ₂ ZrCl ₂	6400	80	55800	2,0	134	69

Beispiel 25

[0056] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von ABO3 (rac-Et[2-(t-BuMe₂SiO)Ind]₂ZrCl₂) und MAO in Toluol, mit Al/Zr = 200, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metalloccenmenge betrug 2,5 µMol. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0057] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 120 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 526 kgHD-PE/g·Zr·h ergibt.

Beispiel 26

[0058] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von ABO3 (rac-Et[2-(t-BuMe₂SiO)Ind]₂ZrCl₂) und MAO in Toluol, mit Al/Zr = 200, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metalloccenmenge betrug 1,25 µMol. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0059] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 103 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 903 kgHD-PE/g·Zr·h ergibt.

Beispiel 27

[0060] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von ÄBO_3 ($\text{rac-Et}[2-(\text{t-BuMe}_2\text{SiO})\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 100$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,63 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0061] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 96 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 1670 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Beispiel 28

[0062] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von ÄBO_3 ($\text{rac-Et}[2-(\text{t-BuMe}_2\text{SiO})\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 100$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,6 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0063] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 12 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 435 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Beispiel 29

[0064] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von ÄBO_3 ($\text{rac-Et}[2-(\text{t-BuMe}_2\text{SiO})\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 200$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,6 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0065] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 27 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 936 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Beispiel 30

[0066] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von ÄBO_3 ($\text{rac-Et}[2-(\text{t-BuMe}_2\text{SiO})\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 500$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,6 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0067] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 73 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 2534 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Vergleichsbeispiel 1

[0068] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von TA2677 ($\text{Et}[1\text{-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 100$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,65 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Über-

druck aus dem Reaktor gestoppt.

[0069] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 9 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 151 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Vergleichsbeispiel 2

[0070] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von TA2677 ($\text{Et}[1\text{-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 200$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,65 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

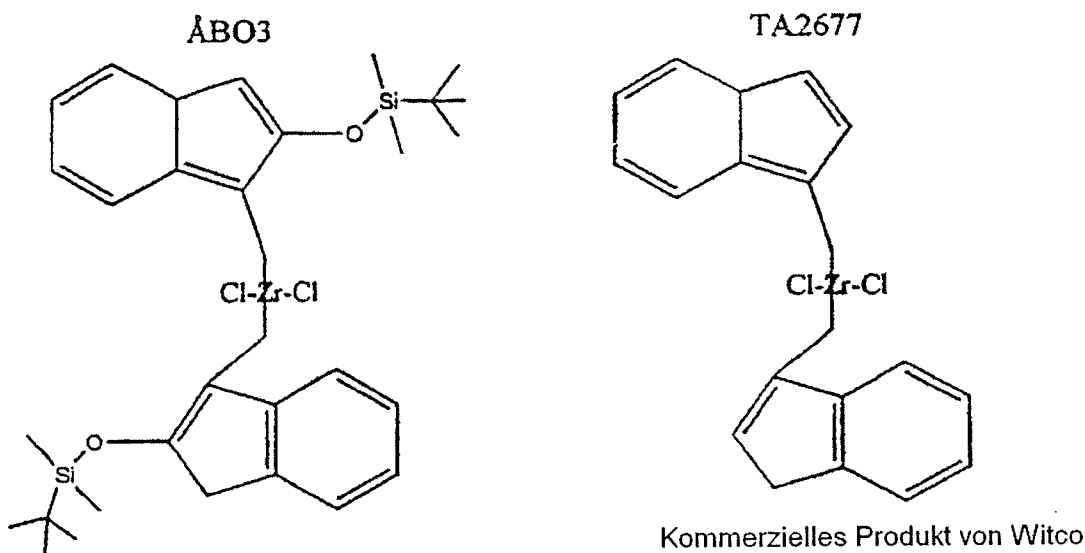
[0071] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 27 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 455 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Vergleichsbeispiel 3

[0072] Die Polymerisationen wurden in einem 2,0 l Büchi-Autoklav in 1300 ml Pentan durchgeführt. Eine Komplexlösung von TA2677 ($\text{Et}[1\text{-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) und MAO in Toluol, mit $\text{Al/Zr} = 500$, wurde in den Reaktor eingebracht. Die Metallocenmenge betrug $0,65 \mu\text{Mol}$. Nach dem Zuführen der Katalysatorkomplexlösung wurde der Polymerisationsreaktor auf die Polymerisationstemperatur von 70°C erwärmt. Bei Beginn der Reaktion wurde ein Ethylenpartialdruck von 5 bar in den Polymerisationsreaktor eingeführt und die Reaktion wurde gestartet. Nach 30 min Polymerisation wurde die Reaktion durch Schließen des Ethylenventils und Freisetzen von Überdruck aus dem Reaktor gestoppt.

[0073] Nach 30 min Polymerisation betrug die Polymerausbeute 25 g Polymer, was eine Katalysatoraktivität von 421 kgHD-PE/g-Zr-h ergibt.

Erklärungen von Chemikalien die in den Experimenten verwendet wurden



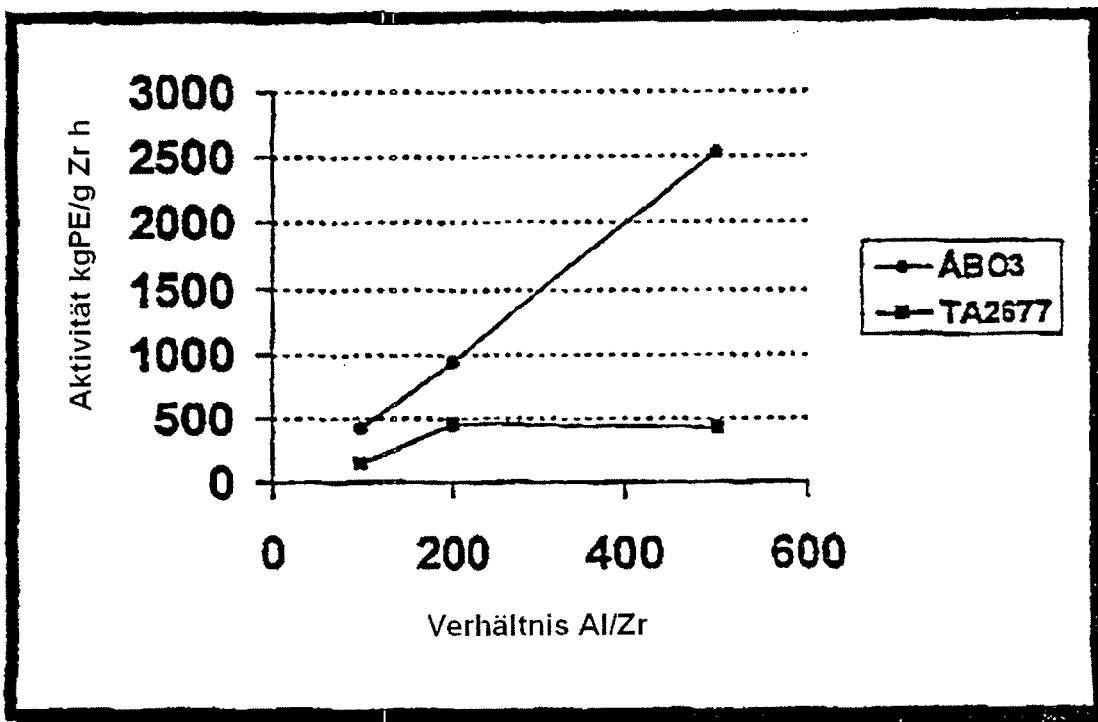
MAO 30 Gew.-% Lösung von Methylalumoxan in Toluol, hergestellt von Albemarle
 Pentan Ultrareines Pentan in Polymerisationsgüte, H_2O und $\text{O}_2 \ll 1,0 \text{ ppm}$
 Ethylen Polymerisationsgüte, H_2O und $\text{O}_2 \ll 1,0 \text{ ppm}$

[0074] Die Polymerisationen 28–30 wurden mit den Vergleichspolymerisationen 1–3 gemäß dem bekannten Stand der Technik verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5 Vergleich von ÅBO3 und TA2677

Verbindung	ÅBO3			TA2677		
Konzentration	0,6			0,65		
Al/Zr (Mol/Mol)	100	200	500	100	200	500
Medium	Pentan					
Ethylen	5 bar					
Temperatur °C	70°C					
Ausbeute (g)	12	27	73	9	27	25
Aktivität kgHD-PE/g•Kat•h	435	936	2534	151	455	521
M _w		205000	114000	101000	128000	124000
D		4,0	2,8	2,9	3,4	2,8

Figur 1: Vergleich der Wirkung einer Siloxysubstitution auf die Aktivität des Metallzentrums



Beschreibung von Beispielen

[0075] Die Beispiele 25–27 beschreiben den Einfluss der Metallocenkonzentration auf die Polymerisation. Bei Verwendung einer zu hohen Konzentration wird die Metallaktivität zu niedrig. Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die Metallaktivität erhöht wird, wenn die Katalysatormenge von 2,5 µMol herab auf 0,6 µMol erniedrigt wird.

[0076] Die Beispiele 28–30 und die Vergleichsbeispiele 1–3 zeigen die Bedeutung eines 2-Siloxysubstituenten auf die Katalysatoraktivität. Wenn Ethylenbisindenylzirkoniumdichlorid einen Siloxysubstituenten aufweist, wird die Katalysatoraktivität insbesondere bei niedrigen Al/Zr-Verhältnissen erhöht, was auf eine leichte Komplexbildung zwischen Metallocen und MAO und auch auf eine erhöhte Aktivität des Zirkoniums hinweist. Der Unterschied kann am besten in der vorstehenden **Fig. 1** erkannt werden.

Patentansprüche

1. Katalysatorvorläufer mit der Formel (I):

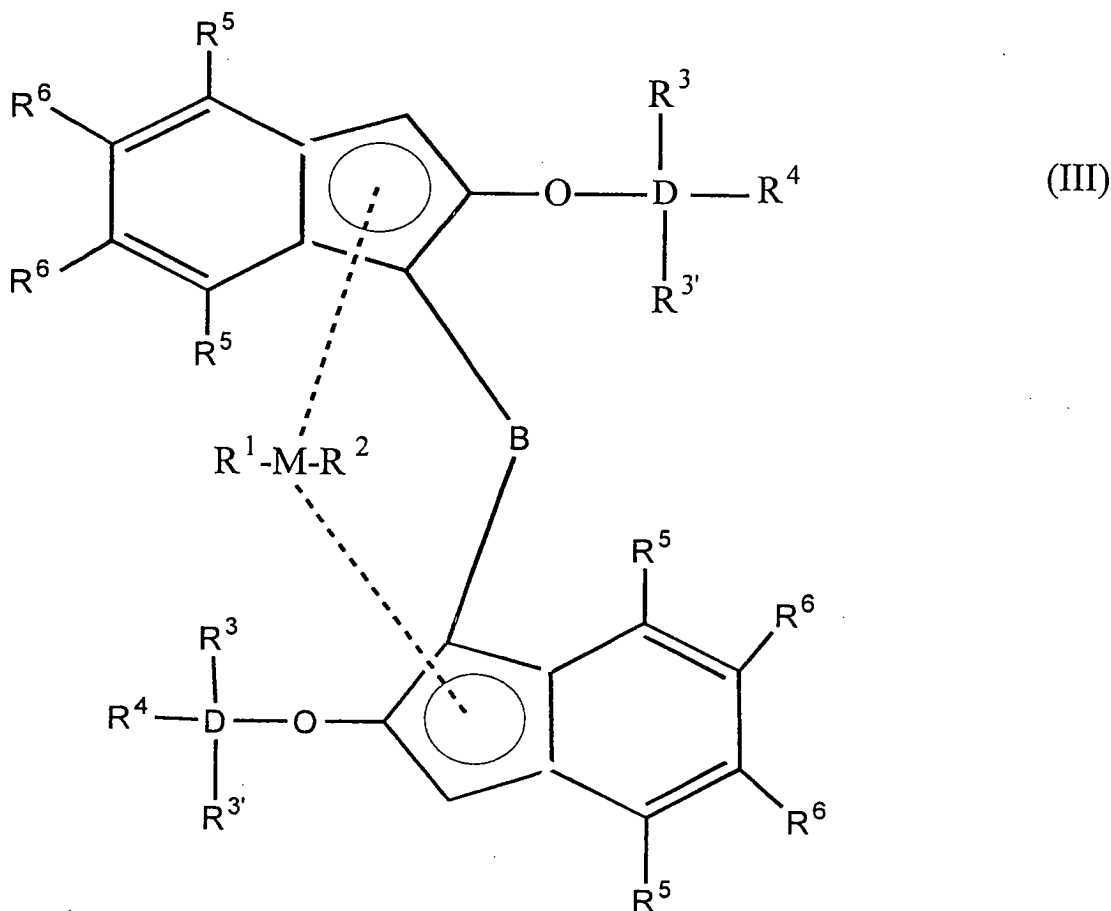


worin: jedes IndY gleich oder verschieden ist, und ein mono- oder polysubstituierter, kondensierter oder nicht-kondensierter, homo- oder heterozyklischer Indenylligand, Dihydroindenylligand oder Tetrahydroindenylligand ist, der Ligand an 2-Position seiner Indenylstruktur durch die Gruppe Y substituiert ist, wobei die Gruppe Y die nachfolgende Struktur (II) hat:



worin D Silizium oder Germanium ist; R^3 , $\text{R}^{3'}$ und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} Hydrocarbylgruppe oder eine C_1 - C_{10} Hydrocarbyloxygruppe sind, oder mindestens zwei aus R^3 , $\text{R}^{3'}$ und R^4 zusammen eine C_2 - C_{20} Ringstruktur bilden; M ein Übergangsmetall der Gruppe 4 des Periodensystems ist und an den Liganden IndY in mindestens einem η^5 -Bindungsmodus gebunden ist; jedes R gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} Hydrocarbylgruppe, eine C_1 - C_{10} Hydrocarbyloxygruppe, eine Trihydrocarbysilylgruppe ist, oder zwei R zusammen eine C_2 - C_{20} Ringstruktur bilden; B ein Brückenatom oder ein Brückengruppe zwischen zwei IndY-Liganden oder zwischen einem IndY-Liganden und dem Übergangsmetall M ist; m gleich 1 oder 2 ist; o gleich 0 oder 1 ist; und n gleich $4-m$ ist, wenn keine Brücke vorhanden ist oder B ein Brückenatom oder ein Brückengruppe zwischen zwei IndY-Liganden ist, oder n gleich $4-m-o$ ist, wenn B ein Brückenatom oder ein Brückengruppe zwischen einem IndY-Liganden und dem Übergangsmetall M ist.

2. Katalysatorvorläufer mit der Formel (I):



worin

M ein Metall, ausgewählt aus Zirkonium, Titan oder Hafnium ist,
 D ein Element, ausgewählt aus Silizium (Si) oder Germanium (Ge) ist,
 B eine Brücke ist, umfassend mindestens eine Gruppe aus $-(CH_2)_n-$, $-Si(R_3)_2-$, oder $-Ge(R_3)_2-$, wobei $n = 1-8$,
 R^1 und R^2 die gleichen oder verschiedene Gruppen sind, ausgewählt aus Wasserstoff, einer C_1-C_{10} Alkylgruppe,
 C_1-C_{10} Alkoxygruppe, C_6-C_{10} Arylgruppe, C_6-C_{10} Aryloxygruppe, C_2-C_{10} Alkenylgruppe, C_2-C_{10} Arylalkylgruppe,
 C_2-C_{10} Alkylarylgruppe, C_8-C_{40} Arylalkenylgruppe oder einem Halogenatom,
 R^3 , R^3-R^6 die gleichen oder eine verschiedene Gruppen sind, ausgewählt aus Wasserstoff, einer C_1-C_{10} Alkyl-
 gruppe, C_1-C_{10} Alkoxygruppe, C_6-C_{10} Arylgruppe, C_6-C_{10} Aryloxygruppe, C_2-C_{10} Alkenylgruppe, C_7-C_{22} Arylalkyl-
 gruppe, C_7-C_{22} Alkylarylgruppe, C_8-C_{40} Arylalkenylgruppe und einem Halogenatom, die R^3 - und R^3 -Gruppen
 können auch miteinander verknüpft sein um eine Ringstruktur zu bilden und R^4 kann auch eine Ringstruktur
 sein.

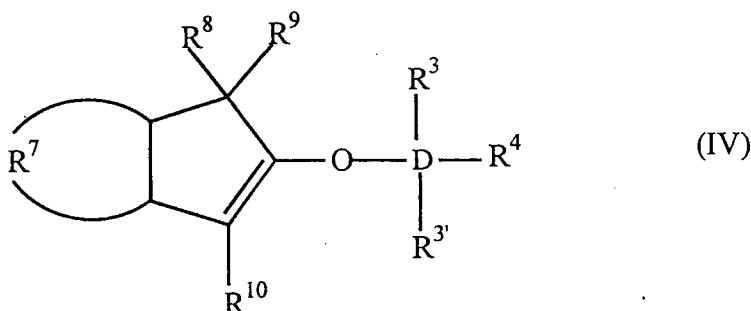
3. Katalysatorvorläufer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß M Zirkonium ist und D Silizium ist.

4. Katalysatorvorläufer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 bevorzugt gleich sind und am meisten bevorzugt Halogenatome sind, beispielsweise Chloratome.

5. Katalysatorvorläufer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 und/oder R^3 eine C_1-C_{10} Alkyl- oder Arylgruppe und am meisten bevorzugt eine Methylgruppe ist, und R^4 eine C_1-C_{10} Alkyl- oder Arylgruppe, bevorzugt eine tert.-Butylgruppe, t-Hexylgruppe oder Cyclohexylgruppe ist.

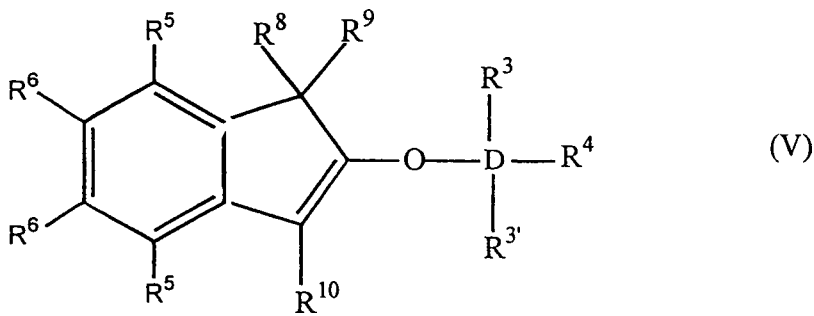
6. Katalysatorvorläufer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß D gleich Si ist, B gleich $-CH_2CH_2-$ ist, $R = R^1 = R^2$ und Chlor ist, R^3 gleich CH_3 ist und R^5-R^6 aromatisch oder kondensiert aromatisch oder Alkyl oder Wasserstoff ist.

7. 2-Trihydrocarbylsiloxyninden-, 2-Trihydrocarbyloxysiloxyninden-, 2-Trihydrocarbylgermyloxyninden- oder 2-Trihydrocarbyloxygermyloxynindenverbindung mit der allgemeinen Formel:



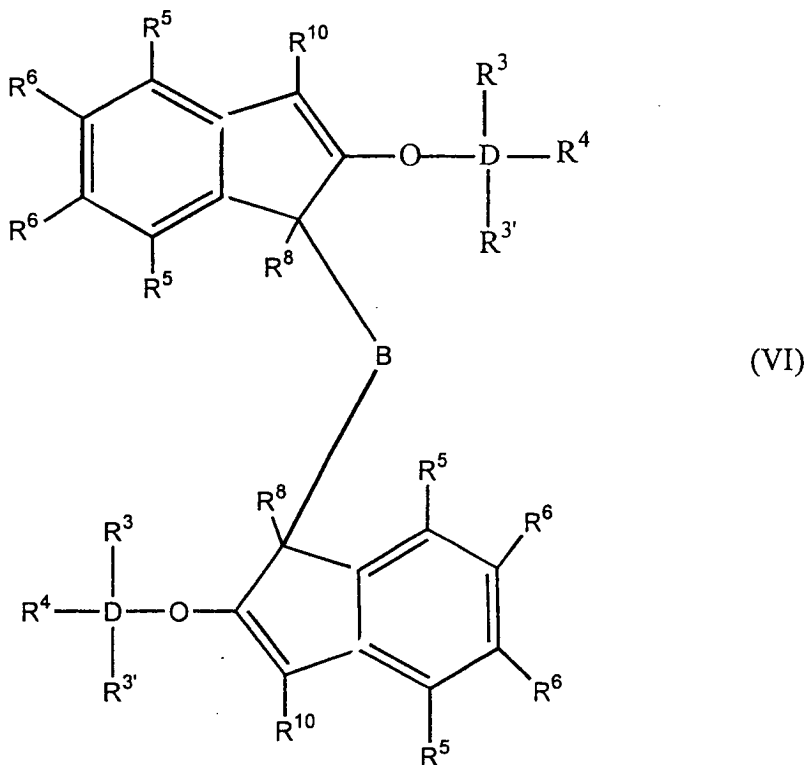
worin: D Silizium oder Germanium ist; R^3 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} Hydrocarbylgruppe oder eine C_1-C_{10} Hydrocarbyloxygruppe sind, oder mindestens zwei aus R^3 , R^3 und R^4 zusammen eine C_2-C_{20} Ringstruktur bilden; R^7 eine vieratomige Kette ist, welche einen unsubstituierten oder substituierten, weiter nicht-kondensierten oder weiter kondensierten, homozyklischen (= isozyklischen) oder heterozyklischen, ungesättigten oder gesättigten, aliphatischen oder aromatischen sechsgliedrigen Ring bildet; R^8 , R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} Hydrocarbylgruppe, eine C_1-C_{10} Hydrocarbyloxygruppe, eine Tri- C_1-C_{10} -hydrocarbylsilylgruppe oder eine Tri- C_1-C_{10} -hydrocarbyloxysilylgruppe sind, oder einer aus R^8 und R^9 eine Gruppe B sein kann, welche ein Brückenatom oder eine Brückengruppe zu einer Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppe ist, mit der Maßgabe, daß wenn R^7 einen unsubstituierten Benzolring bildet, D Silizium ist, R^3 , R^3 und R^4 Methylgruppen sind, R^8 und R^{10} Wasserstoffe sind, R^9 kein Wasserstoff ist.

8. 2-Trihydrocarbylsiloxyninden oder 2-Trihydrocarbylgermyloxyninden nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es die nachfolgende Formel hat:



worin: R^3 , R^3 - R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C^1 - C^{10} Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} Arylgruppe, eine C_2 - C_{10} Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{22} Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{22} Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{23} Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom sind, oder mindestens zwei aus R^3 , R^3 ' und R^4 zusammen eine C_2 - C_{10} Ringstruktur bilden, und R^8 , R^9 und R^{10} die gleichen wie vorstehend sind.

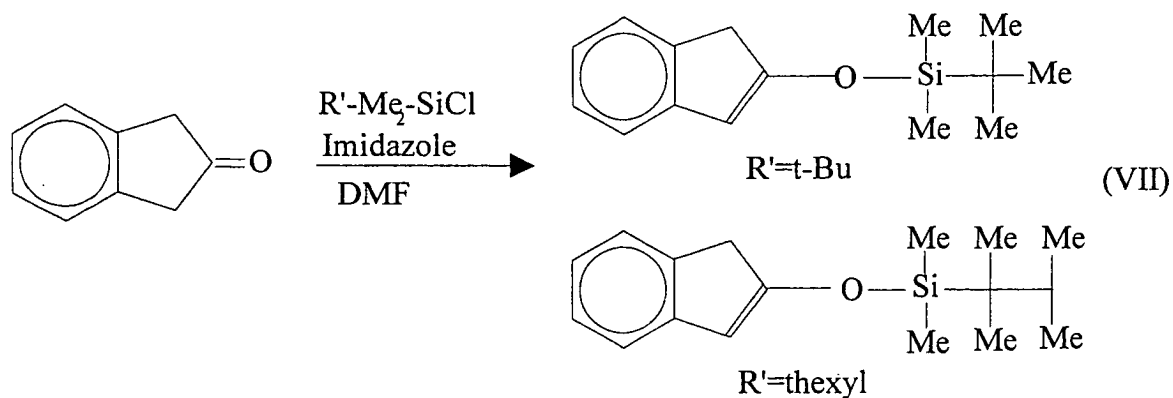
9. 2-Trihydrocarbylsiloxylinden oder 2-Trihydrocarbylgermyloxyinden nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es die allgemeine Formel (VI) hat:



worin: R^3 , R^3 ', R^4 - R^6 , R^8 , R^{10} und D die gleichen wie vorstehend sind, und B eine Brücke von mindestens einer der Gruppen $-(CH_2)_n-$, $-Si(R^3)_2-$, oder $-Ge(R^3)_2-$ ist, wobei n gleich 1-8 ist und R^3 gleich wie vorstehend ist.

10. 2-Trihydrocarbylsiloxylinden oder 2-Trihydrocarbylgermyloxyinden nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß D Silizium ist.

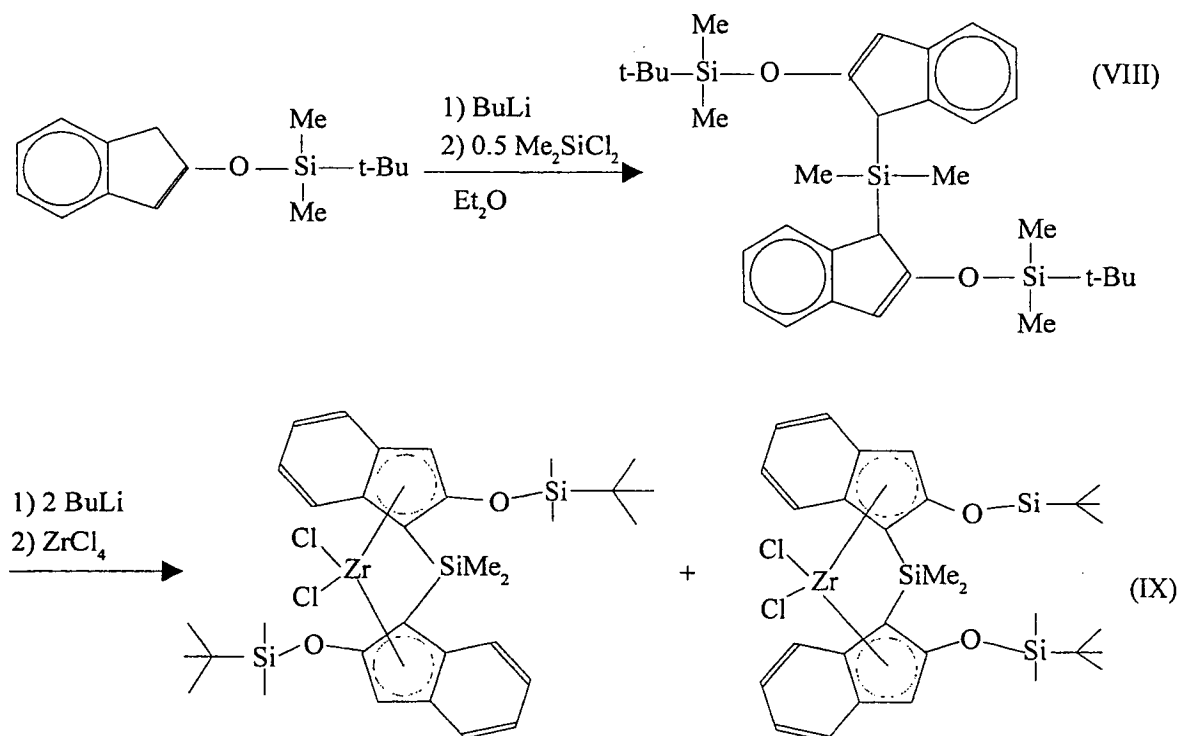
11. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorkomponenten für die Olefinpolymerisation und -copolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß 2-Indanon in einem Lösungsmittel mit einer Base und einem Chlorsilan umgesetzt wird, wobei 2-Siloxylinden nach dem folgenden Reaktionsschema gebildet wird:



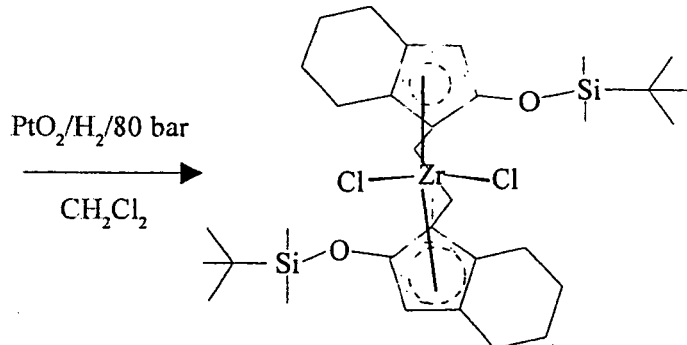
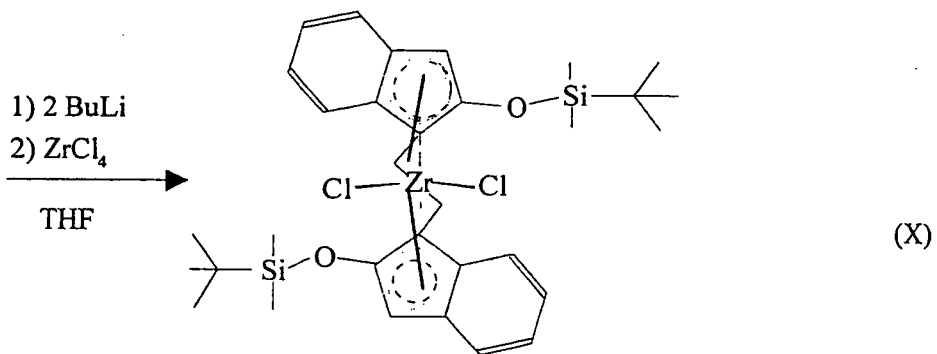
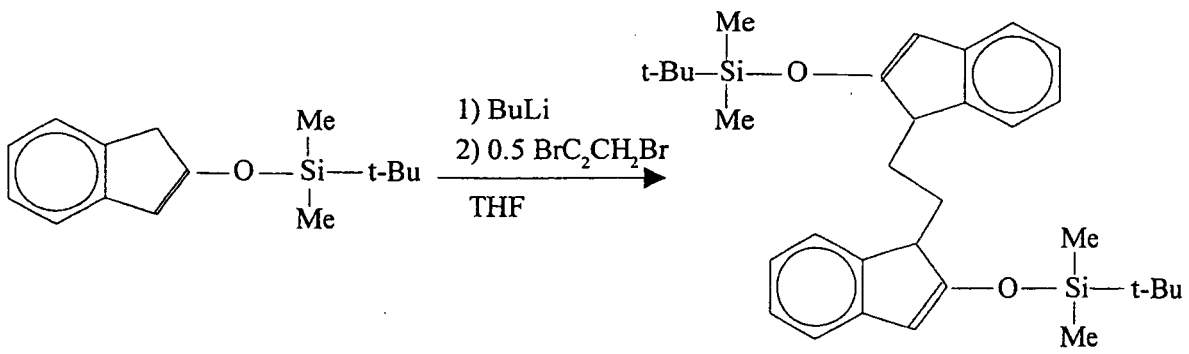
wobei R' eine tert.-Butyl- oder Hexylgruppe ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Base aus Imidazol und Triethylamin (TEA) ausgewählt wird, und Chlorsilane aus tert.-Butyldimethylchlorsilan, t-Hexyldimethylchlorsilan und Cyclohexyldimethylchlorsilan ausgewählt werden.

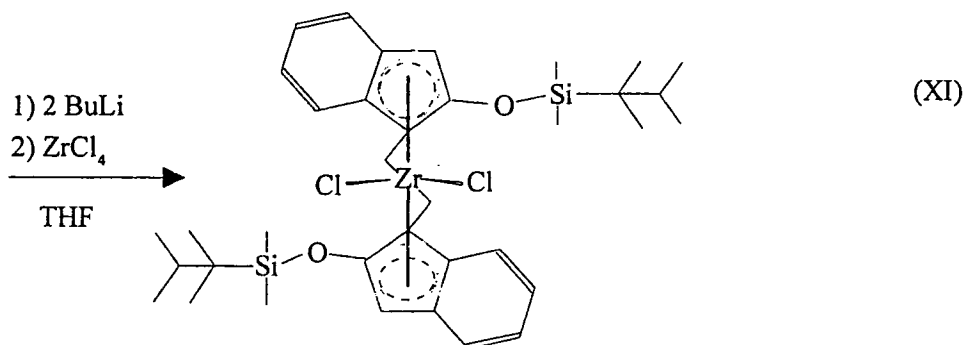
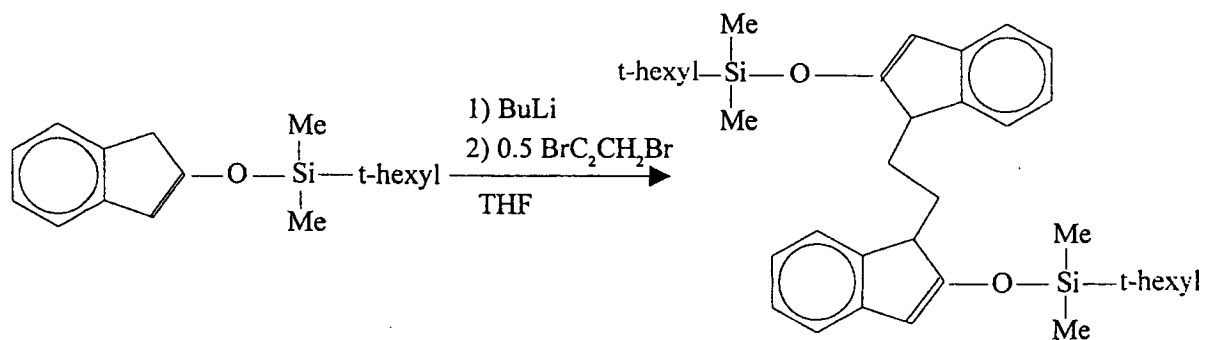
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion nach dem folgenden Reaktionsschema weitergeführt wird:



14. Verfahren nach einem der Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion nach dem folgenden Reaktionsschema (X) weitergeführt wird:



15. Verfahren nach einem der Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion nach dem folgenden Reaktionsschema weitergeführt wird:



16. Verwendung von Katalysatorvorläufern nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Polymerisationskatalysator-komponenten für die Polymerisierung oder Copolymerisierung von Olefinen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen