



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 013 T2 2005.07.14**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 991 677 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 013.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/02644**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 923 426.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/054369**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **28.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.07.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 10/02**  
**C08F 4/60**

(30) Unionspriorität:  
**98201287 21.04.1998 EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(73) Patentinhaber:  
**Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE**

(72) Erfinder:  
**DALL'OCCO, Tiziano, I-44100 Ferrara, IT;**  
**RESCONI, Luigi, I-44100 Ferrara, IT**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON COPOLYMEREN AUS ETHYLEN UND ALPHA-OLEFINEN**

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 ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren von Ethylen mit  $\alpha$ -Olefinen.

**[0002]** Metallocenverbindungen mit zwei verbrückten Cyclopentadienylgruppen sind als Katalysatorkomponenten für die Homo- und Copolymerisationsreaktion von Olefinen bekannt.

**[0003]** So wird beispielsweise in der US-PS 5,001,205 die Herstellung von Copolymeren von Ethylen mit  $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart eines katalytischen Systems, das eine Biscyclopentadienylverbindung von Zr, Ti und Hf und Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator enthält, beschrieben. Von den Ausführungsbeispielen wird die Copolymerisation von Ethylen mit Propylen in Gegenwart von verbrücktem oder unverbrücktem (Tetrahydroindenyl)zirconiumdichlorid beschrieben.

**[0004]** Die Homogenität der  $\alpha$ -Olefinverteilung in der Kette ist zwar gegenüber aus herkömmlichen Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ auf Titan- oder Vanadiumbasis erhaltenen Copolymeren verbessert, jedoch immer noch nicht zufriedenstellend, so daß eine weitere Verbesserung höchst wünschenswert ist.

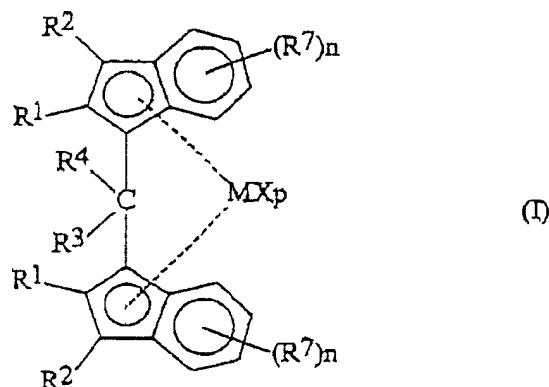
**[0005]** Metallocenverbindungen mit zwei Cyclopentadienylgruppierungen, die über ein einziges Atom verbrückt sind, sind ebenfalls bekannt.

**[0006]** So wird beispielsweise in der PCT-Anmeldung WO 96/22995 eine Klasse von über ein einziges Kohlenstoffatom verbrückten Metallocenen und deren Verwendung in Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Propylen, beschrieben. Bei der Klasse von Metallocenverbindungen, die zur Verwendung bei Propylenpolymerisationen besonders gut geeignet sein soll, handelt es sich um diejenige der über ein einziges Kohlenstoffatom verbrückten Bisindenyle, bei denen die Indenylgruppierungen in 3-Stellung mit Kohlenstoff-, Silicium- oder Germaniumatomen mit drei Kohlenwasserstoffsubstituenten substituiert sind. Es werden aber weder Beispiele für Copolymerisationen von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin noch irgendwelche Informationen über die Eigenschaften der erhältlichen Ethylen-Copolymere angegeben. Insbesondere finden sich keine Angaben über die Comonomerverteilung entlang der Polymerkette.

**[0007]** Wünschenswert wäre die Wahl von Katalysatoren, mit denen Ethylen-Copolymere mit verbesserter Homogenität der Verteilung der Comonomereinheiten entlang der Polymerkette erhältlich sind. Es wurde nun unerwarteterweise gefunden, daß man auf Ethylen basierende Copolymere mit hohem Molekulargewicht und extrem homogener Verteilung der Comonomereinheiten in der Polymerkette bei Temperaturen von technischem Interesse herstellen kann, indem man die Polymerisationsreaktion von Ethylen in Gegenwart von Metallocenkatalysatoren durchführt, die spezielle einatomig verbrückte Bisindenylverbindungen enthalten, die in der 3-Stellung der Indenylgruppe substituiert sind.

**[0008]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher nach einer ersten Ausgestaltung ein Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Copolymeren mit mehr als 50 Mol-% von Ethylen abgeleiteten Einheiten, bei dem man Ethylen in Gegenwart eines Katalysators, der durch Inberührungbringen

(A) einer Metallocenverbindung der Formel (I):



worin

die Substituenten  $R^1$  für Wasserstoffatome oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen stehen, die Substituenten  $R^2$  für  $CHR^{10}R^{11}$ -,  $SiR^{12}R^{13}R^{14}$ - oder  $GeR^{15}R^{16}R^{17}$ -Gruppen stehen, wobei  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{15}$  für Wasserstoffatome,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl-,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl-

oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder -CHR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-Gruppen stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ring mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylreste, die einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ring mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können, stehen, die Substituenten R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen und zwei benachbarte Substituenten R<sup>7</sup> einen Ring mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können, wobei n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, M für ein Übergangsmetall aus der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 oder der Lanthaniden- oder Actinidengruppe des Periodensystems der Elemente (neue IUPAC-Version) steht, X gleich oder verschieden ist und für einen monoanionischen Liganden, wie ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine R<sup>8</sup>-, -OR<sup>8</sup>-, -OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-, -OCOR<sup>8</sup>-, -SR<sup>8</sup>-, -NR<sup>8</sup><sub>2</sub>- oder -PR<sup>8</sup><sub>2</sub>-Gruppe, worin die Substituenten R<sup>8</sup> für einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, der gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthält, stehen, steht, p für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, die gleich der Oxidationsstufe des Metalls M minus zwei ist; mit (B) einem Alumoxan und/oder einer zur Bildung eines Alkylmetallocenkatons befähigten Verbindung erhältlich ist, mit mindestens einem unter alpha-Olefinen, Cycloolefinen und Polyenen ausgewählten Comonomer polymerisiert.

**[0009]** Das Übergangsmetall M wird vorzugsweise unter Titan, Zirkonium und Hafnium ausgewählt.

**[0010]** Die Substituenten X stehen vorzugsweise für Chloratome oder Methylgruppen.

**[0011]** Der Substituent R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

**[0012]** Als Beispiele für Metallocenverbindungen, die zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, seien genannt:

Methylenbis(3-methylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-methylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-dimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-dimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-dimethylgermylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-dimethylgermylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-triethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-triethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-trimethylgermylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-trimethylgermylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-diphenylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-diphenylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-diethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-diethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(2-methyl-3-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(2-methyl-3-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(2-methyl-3-diethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(2-methyl-3-diethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-benzylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-benzylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-cyclopentylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-cyclopentylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(2-ethyl-3-diethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(2-ethyl-3-diethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid und -dimethyl.

**[0013]** In den Metallocenverbindungen der Formel (I), in der  $R^2$  für eine  $CHR^{10}R^{11}$ -Gruppe steht, steht  $R^{10}$  vorzugsweise nicht für ein Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt stehen weder  $R^{10}$  noch  $R^{11}$  für ein Wasserstoffatom.

**[0014]** Für die Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind diejenigen Metallocene der Formel (I) besonders interessant, in denen  $R^1$  für ein Wasserstoffatom und  $R^2$  für eine  $CHR^{10}R^{11}$ -Gruppe steht.

**[0015]** Beispiele, die zu dieser Klasse gehören, sind u.a.:

Methylenbis(3-isopropylindenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-isopropylindenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-isobutylindenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-isobutylindenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-isopentylindenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-isopentylindenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-diphenylmethylindeyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-diphenylmethylindeyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Methylenbis(3-biscyclohexylmethylindeyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl;  
 Isopropylidenbis(3-biscyclohexylmethylindeyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl.

**[0016]** Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Metallocenverbindungen der Formel (I) um Methylenbis(3-isopropylindenyl)zirconiumdichlorid und Isopropylidenbis(3-isopropylindenyl)zirconiumdichlorid.

**[0017]** Die Metallocenverbindungen der Formel (I) können durch Umsetzen der entsprechenden Indenylliganden mit einer zur Bildung eines delokalisierten Anions am Cyclopentadienylring befähigten Verbindung und mit einer Verbindung der Formel  $MX_{p+2}$ , worin M, X und p die oben angegebene Bedeutung besitzen, hergestellt werden.

**[0018]** Die Liganden der Formel (I) können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Ein besonders gut geeignetes Verfahren zur Herstellung der Liganden der Formel (I), worin  $R^3$  und  $R^4$  für Wasserstoffatome stehen, wird in der eigenen europäischen Patentanmeldung 97200933.6 beschrieben. Ein besonders gut geeignetes Verfahren zur Herstellung der Liganden der Formel (I), worin die Substituenten  $R^3$  und  $R^4$  nicht für Wasserstoffatome stehen, wird in der EP-A 0 722 949 beschrieben.

**[0019]** In dem Fall, daß mindestens ein Substituent X in der herzustellenden Metallocenverbindung der Formel (I) nicht für Halogen steht, muß man mindestens einen Substituenten X in dem erhaltenen Metallocen durch mindestens einen Substituenten X, bei dem es sich nicht um ein Halogen handelt, substituieren. Die Reaktion zur Substitution von Substituenten X durch Substituenten X, bei denen es sich nicht um Halogen handelt, wird nach allgemein angewandten Verfahren durchgeführt. So kann man beispielsweise dann, wenn es sich bei den gewünschten Substituenten X um Alkylgruppen handelt, die Metallocene mit Alkylmagnesiumhalogeniden (Grignard-Reagentien) oder mit Alkylolithiumverbindungen zur Reaktion bringen.

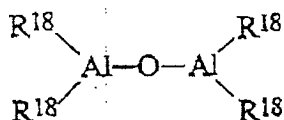
**[0020]** In dem bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysator können sowohl die Metallocenverbindungen der Formel (I) als auch das Alumoxan als Produkte der Umsetzung mit einer metallorganischen Aluminiumverbindung der Formel  $AlR^9_3$  oder  $Al_2R^9_6$ , worin die Substituenten  $R^9$  gleich oder voneinander verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie die Substituenten R besitzen oder für Halogenatome stehen, vorliegen. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alumoxane sind durch Inberührungbringen von Wasser mit einer metallorganischen Aluminiumverbindung der Formel  $AlR^9_3$  oder  $Al_2R^9_6$ , worin die Substituenten  $R^9$  gleich oder voneinander verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie oben besitzen, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Substituent  $R^9$  nicht für Halogen steht, erhältlich. Das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Wasser liegt im Bereich von 1:1 bis 100:1.

**[0021]** Als Beispiele für Aluminiumverbindungen der Formel  $AlR^9_3$  oder  $Al_2R^9_6$  seien genannt:

$Al(Me)_3$ ,  $Al(Et)_3$ ,  $AlH(Et)_2$ ,  $Al(iBu)_2$ ,  $AlH(iBu)_2$ ,  $Al(iHex)_3$ ,  $Al(iOct)_3$ ,  $AlH(iOct)_2$ ,  $Al(C_6H_5)_3$ ,  $Al(CH_2C_6H_5)_3$ ,  $Al(CH_2CMe_3)_3$ ,  $Al(CH_2SiMe_3)_3$ ,  $Al(Me)_2iBu$ ,  $Al(Me)_2Et$ ,  $AlMe(Et)_2$ ,  $AlMe(iBu)_2$ ,  $Al(CH_2-CH(Me)CH(Me)_2)_3$ ,  $Al(Me)_2iBu$ ,  $Al(Me)_2Cl$ ,  $Al(Et)_2Cl$ ,  $AlEtCl_2$  und  $Al_2(Et)_3Cl_3$ , worin Me = Methyl, Et = Ethyl, iBu = Isobutyl, iHex = Isohexyl, iOct = 2,4,4-Trimethylpentyl.

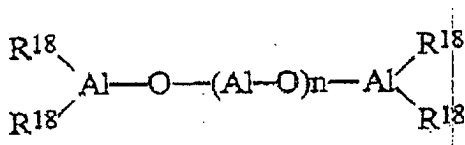
**[0022]** Unter den obigen Aluminiumverbindungen sind Trimethylaluminium (TMA), Triisobutylaluminium (TI-BAL) und Tris(2,4,4-trimethylpentyl)pentylaluminium (TIOA) bevorzugt.

**[0023]** Die in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendeten Alumoxane werden als lineare, verzweigte oder cyclische Verbindungen erachtet, die mindestens eine Gruppe des folgenden Typs enthalten:

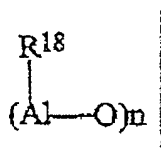


worin die Substituenten  $\text{R}^{18}$  gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls Wasserstoffatome, Silicium- oder Germaniumatome enthaltende  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl-,  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl-,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl-,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl-,  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Alkylaryl- oder  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylreste oder eine  $-\text{O}-\text{Al}(\text{R}^{18})_2$ -Gruppe stehen und gegebenenfalls einige Substituenten  $\text{R}^{18}$  für Halogenatome stehen können.

**[0024]** Insbesondere kann man im Fall von linearen Verbindungen Alumoxane der Formel:



worin  $n$  für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 40 steht und die Substituenten  $\text{R}^{18}$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, oder im Fall von cyclischen Verbindungen Alumoxane der Formel:



worin  $n$  für eine ganze Zahl von 2 bis 40 steht und die Substituenten  $\text{R}^{18}$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, verwenden.

**[0025]** Die Substituenten  $\text{R}^{18}$  stehen vorzugsweise für Ethyl-, Isobutyl- oder 2,4,4-Trimethylpentylgruppen.

**[0026]** Als Beispiele für Alumoxane, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, seien Methylalumoxan (MAO), Isobutylalumoxan (TIBAO), 2,4,4-Trimethylpentylalumoxan (TIOAO) und 2,3-Dimethylbutylalumoxan genannt.

**[0027]** Das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Metall der Metallocenverbindung liegt im allgemeinen zwischen 10:1 und 20 000:1 und vorzugsweise zwischen 100:1 und 5000:1.

**[0028]** Beispiele für zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigte Verbindungen sind u.a. Verbindungen der Formel  $\text{Y}^+\text{Z}^-$ , worin  $\text{Y}^+$  für eine zur Abgabe eines Protons und zur irreversiblen Reaktion mit einem Substituenten  $\text{X}$  der Verbindung der Formel (I) befähigte Brönsted-Säure steht und  $\text{Z}^-$  für ein kompatibles nichtkoordinierendes Anion, das die bei der Reaktion der beiden Verbindungen entstehende aktive katalytische Spezies stabilisieren kann, und so labil ist, daß es durch ein Olefinsubstrat verdrängt werden kann, steht. Vorzugsweise besteht das Anion  $\text{Z}^-$  aus einem oder mehreren Boratomen.

**[0029]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Anion  $\text{Z}^-$  um ein Anion der Formel  $\text{BAr}_4^{(-)}$ , worin die Substituenten  $\text{Ar}$  gleich oder verschieden sein können und für Arylreste, wie Phenyl, Pentafluorphenyl, oder Bis(trifluormethyl)phenyl, stehen. Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist besonders bevorzugt. Außerdem können zweckmäßigerweise Verbindungen der Formel  $\text{BAr}_3$  verwendet werden. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der veröffentlichten internationalen Patentanmeldung WO 92/00333 beschrieben.

**[0030]** Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch geträgert verwendet werden. Hierzu wird die Metallocenverbindung (A) bzw. das Produkt der Umsetzung davon mit der Komponente (B) bzw. zunächst die Komponente (B) und dann die Metallocenverbindung (A) auf Trägern, wie beispielsweise Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumhalogeniden, Styrol/Divinylbenzol-Copolymeren, Polyethylen oder Polypropylen, abgeschieden.

**[0031]** Eine geeignete Klasse von verwendbaren Trägern bilden poröse organische Träger, die mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Gruppen funktionalisiert sind. Besonders gut sind diejenigen geeignet, bei de-

nen es sich bei dem organischen Träger um ein teilvernetztes Styrolpolymer handelt. Träger dieser Art werden in der europäischen Anmeldung EP-633 272 beschrieben.

**[0032]** Eine andere Klasse von inerten Trägern, die zur erfindungsgemäßen Verwendung besonders gut geeignet sind, bilden die porösen Olefinpräpolymere und insbesondere die porösen Propylenpräpolymere gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 95/26369.

**[0033]** Eine weitere Klasse von inerten Trägern zur erfindungsgemäßen Verwendung bilden die porösen Magnesiumhalogenide, wie z.B. diejenigen gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 95/32995.

**[0034]** Die so erhaltene feste Verbindung kann in Kombination mit der weiteren Zugabe der Alkylaluminiumverbindung, entweder als solche oder gegebenenfalls nach vorheriger Umsetzung mit Wasser, bei der Gasphasenpolymerisation eingesetzt werden.

**[0035]** Durch Polymerisation von Ethylen mit alpha-Olefinen in Gegenwart der obigen speziellen Metallocene kann man in hohen Ausbeuten bei Temperaturen von technischem Interesse (d.h. über 50°C) Ethylen-Copolymere mit extrem homogener Verteilung der Comonomere in der Polymerkette erhalten, d.h. die Zahl der Sequenzen aus zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Einheiten der von dem alpha-Olefin abgeleiteten Einheiten ist sehr klein. Die Analyse der Verteilung der alpha-Olefine in den erfindungsgemäßen Copolymeren wurde mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Zuordnungen wurden im Fall von Ethylen/1-Hexen-Copolymeren gemäß J. C. Randall, Macromol. Chem. Phys. (1989), 29, 201, vorgenommen.

**[0036]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen kann in der Flüssigphase, gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Kohlenwasserstofflösungsmitteln, oder in der Gasphase durchgeführt werden. Das Kohlenwasserstofflösungsmittel kann entweder aromatisch, wie Toluol, oder aliphatisch, wie Propan, Hexen, Heptan, Isobutan oder Cyclohexan, sein.

**[0037]** Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -100°C und +100°C und insbesondere zwischen 10°C und +90°C. Der Polymerisationsdruck liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 100 bar.

**[0038]** Je niedriger die Polymerisationstemperatur, desto höher sind die resultierenden Molekulargewichte der erhaltenen Polymere.

**[0039]** Da die Polymerisationsausbeuten von der Reinheit der Metallocenverbindung des Katalysators abhängen, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallocenverbindungen als solche verwendet oder Reinigungsbehandlungen unterworfen werden.

**[0040]** Die Komponenten des Katalysators können schon vor der Polymerisation miteinander in Berührung gebracht werden. Die Vorkontaktkonzentrationen für die Metallocenkomponente (A) liegen im allgemeinen zwischen 10 und 10<sup>-8</sup> mol/l und für die Komponente (B) im allgemeinen zwischen 10 und 10<sup>-8</sup> mol/l. Die Vorkontaktierung erfolgt im allgemeinen in Gegenwart eines Kohlenwasserstofflösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart von geringen Monommengen. Bei der Vorkontaktierung kann man auch ein nichtpolymerisierbares Olefin, wie Isobuten, 2-Buten und dergleichen, verwenden.

**[0041]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Copolymere enthalten mehr als 50 mol-% und vorzugsweise zwischen 80 und 99 mol-% von Ethylen abgeleitete Einheiten.

**[0042]** Der Gehalt an von alpha-Olefin abgeleiteten Einheiten liegt vorzugsweise bei bis zu weniger als 50 mol-% und besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 mol-%.

**[0043]** Der Gehalt an von Polylen abgeleiteten Einheiten liegt vorzugsweise zwischen 0 und 4% und besonders bevorzugt zwischen 0 und 3%.

**[0044]** Beispiele für alpha-Olefine, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Comonomere verwendet werden können, sind u.a. Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen, 4,6-Dimethyl-1-hepten, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen und Allylcyclohexan.

**[0045]** Beispiele für cyclische Olefine, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Comonomere verwendet werden können, sind u.a. Cyclopenten, Cyclohexen und Norbornen.

**[0046]** Die erfindungsgemäßen Copolymere können auch von Polyenen abgeleitete Einheiten enthalten.

**[0047]** Die Polyene, die in den erfindungsgemäßen Copolymeren als Comonomere verwendet werden können, gehören zu den folgenden Klassen:

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

**[0048]** Polyene, bei denen es sich nicht um nichtkonjugierte alpha-omega-Diolefine mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen handelt, werden vorzugsweise in Mengen zwischen 0 und 3 mol-% als zweites alpha-Olefin-Comonomer verwendet.

**[0049]** Eine besonders interessante Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht aus Copolymeren von Ethylen mit 1-Hexen oder höheren alpha-Olefinen.

**[0050]** Die erfindungsgemäßen Copolymere sind durch eine extrem homogene Verteilung der Comonomere und genauer gesagt dadurch, daß sie eine extrem kleine Zahl von Sequenzen aus zwei oder mehr aufeinanderfolgenden alpha-Olefin-Einheiten enthalten, gekennzeichnet.

**[0051]** Die Analyse der Verteilung der Comonomereinheiten in den erfindungsgemäßen Copolymeren wurde mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Zuordnungen wurden gemäß Randall, Macromol. Chem. Phys. 1989, 29, 201, vorgenommen. Im Fall von Ethylen/1-Hexen wird die Triadenverteilung mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnet:

$$\text{HHH} = T_{\beta\beta} \quad \text{EHE} = T_{\delta\delta} \quad \text{HHE} = T_{\beta\delta} \quad \text{HEH} = S_{\beta\beta} \quad \text{HHE} = S_{\beta\delta}$$

$$\text{EEE} = 0,5(S_{\delta\delta} + 0,5S_{\gamma\delta})$$

worin EHE, HHE und HHH die Sequenz Ethylen/1-Hexen/Ethylen, 1-Hexen/1-Hexen/Ethylen bzw. 1-Hexen/1-Hexen/1-Hexen im Copolymer bedeuten. Für die NMR-Nomenklatur siehe H. Carmen, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, Macromolecules, 10, 537 (1977). Die Werte sind normalisiert. Je höher die Zahl isolierter 1-Hexen-Einheiten in der Polymerkette, desto näher liegen die Werte des Verhältnisses  $\text{EHE}/(\text{EHE} + \text{HHE} + \text{HHH})$  an eins.

**[0052]** Die Zahl der 1-Hexen-Sequenzen scheint eine Funktion der Menge der in der Kette vorliegenden 1-Hexeneinheiten zu sein.

**[0053]** Die Tabellen 2 und 3 beziehen sich auf nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Ethylen/1-Hexen-Copolymere.

**[0054]** Insbesondere sind in Tabelle 2 die Verhältnisse  $\text{EHE}/(\text{EHE} + \text{HHE} + \text{HHH})$  als Funktion des Molprozentanteils von 1-Hexen in der Kette für nach einem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart der oben angegebenen Metallocenverbindungen erhaltene Ethylen/1-Hexen-Copolymere angegeben. Bei gleichen Mengen von 1-Hexen-Einheiten sind die Werte für das Verhältnis  $\text{EHE}/(\text{EHE} + \text{HHE} + \text{HHH})$  für die erfindungsgemäßen Copolymere immer höher als diejenigen für die mit in den Vergleichsbeispielen verwendeten Metallocenen erhaltenen Copolymere, was die verbesserte Verteilung von 1-Hexen-Einheiten in der Kette reflektiert.

**[0055]** In den erfindungsgemäßen Copolymeren scheint das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse  $r_1 \cdot r_2$ , worin  $r_1$  für die relative Reaktivität des Comonomers gegenüber Ethylen und  $r_2$  für die relative Reaktivität von Ethylen gegenüber dem Comonomer steht, sehr klein zu sein. Insbesondere ist es im allgemeinen kleiner als 0,30, vorzugsweise kleiner als 0,20 und besonders bevorzugt kleiner als 0,15. Die Diaden wurden aus der Triadenverteilung berechnet.

**[0056]** Im Fall von Ethylen/1-Hexen wird das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse  $r_1 \cdot r_2$  gemäß J. Uozomi, K. Soga, Mak. Chemie, 193, 823, (1992), nach der folgenden Formel berechnet:

$$r_1 = 2\text{EE}/(\text{EH})\text{X}$$

$$r_1 \cdot r_2 = 4(EE \cdot HH)/EH^2, \text{ worin}$$

X = Monomeren-Molverhältnis  $[E]/[H]$  im Polymerisationsbad.

**[0057]** Insbesondere erfüllt das Verhältnis  $EHE/(EHE + HHE + HHH)$  die folgenden Beziehung:

$$EHE/(EHE + HHE + HHH) \geq 0,75$$

vorzugsweise:

$$EHE/(EHE + HHE + HHH) \geq 0,85$$

besonders bevorzugt

$$EHE/(EHE + HHE + HHH) \geq 0,9.$$

**[0058]** Die intrinsische Viskosität (I.V.) der erfindungsgemäßen Copolymere liegt im allgemeinen über 0,5 dl/g und vorzugsweise über 1,0 dl/g. Die intrinsische Viskosität kann Werte von 3,0 dl/g und noch höher erreichen.

**[0059]** Das Molekulargewicht der Polymere kann auch durch Variation der Art oder Konzentration der Katalysatorkomponenten oder durch Verwendung von Molekulargewichtsreglern, wie beispielsweise Wasserstoff, variiert werden.

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich im allgemeinen durch eine enge Molekulargewichtsverteilung aus. Die Molekulargewichtsverteilung wird durch das Verhältnis  $M_w/M_n$  repräsentiert, das für die erfindungsgemäßen Copolymere bei Verwendung des Metallocens in Form eines reinen Isomers im allgemeinen unter 4, vorzugsweise unter 3,5 und besonders bevorzugt unter 3 liegt.

**[0061]** Die Molekulargewichtsverteilung kann durch Verwendung von Mischungen verschiedener Metallocenverbindungen oder durch Durchführung der Polymerisation in mehreren Stufen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und/oder verschiedenen Konzentrationen der Molekulargewichtsregler variiert werden.

**[0062]** Die erfindungsgemäßen Copolymere können durch herkömmliche Verarbeitung thermoplastischer Materialien (Abformen, Extrusion, Spritzguß usw.) in Formkörper umgewandelt werden.

**[0063]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne ihren Schutzbereich einzuschränken.

#### ALLGEMEINE VORSCHRIFTEN UND CHARAKTERISIERUNGEN

**[0064]** Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

THF	= Tetrahydrofuran
Et <sub>2</sub> O	= Ethylether
NaOEt	OEt = Natriumethoxid
<sup>t</sup> BuOK	= Kalium-tert.-butoxid
DMSO	= Dimethylsulfoxid
DMF	= N,N-Dimethylformamid
BuLi	= Butyllithium

**[0065]** Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff nach herkömmlichen Schlenktechniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden über blauem Natriumbenzophenonketyl (Et<sub>2</sub>O), CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bzw. Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (Kohlenwasserstoffe) destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. BuLi (Aldrich) wurde in Lieferform verwendet.

**[0066]** Die <sup>1</sup>H-NMR-Analysen der Metallocene wurden auf einem Spektrometer der Bauart DPX 200 von Bruker durchgeführt (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bezogen auf das mittlere Signal des Triplets von restlichem CHDCl<sub>2</sub> bei 5,35 ppm). Alle NMR-Lösungsmittel wurde vor Gebrauch über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und destilliert. Die Proben wurden unter Stickstoff nach standardmäßigen Inertatmosphärentechniken hergestellt.

**[0067]** Die <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>1</sup>H-NMR-Analysen der Polymere wurden auf einem Spektrometer der Bauart DPX 400 von Bruker mit einer Betriebsfrequenz von 400,13 MHz bzw. 100,61 MHz durchgeführt. Die Proben wurden



als Lösungen in Tetrachlordideutheroethan bei 120°C analysiert.

**[0068]** Die intrinsische Viskosität (I.V.) wurde bei 135°C in Tetralin gemessen.

**[0069]** Die Schmelzpunkte der Polymere ( $T_m$ ) wurden mittels Differentialkalorimetrie (D.S.C.) auf einem DSC-Instrument von Mettler folgendermaßen gemessen. Etwa 10 mg einer aus der Polymerisation erhaltenen Probe wurden auf –25°C abgekühlt und danach mit einer Scangeschwindigkeit von 20°C/Minute auf 200°C erhitzt. Die Probe wurde 5 Minuten bei 200°C gehalten und danach mit einer Scangeschwindigkeit von 20°C/Minute auf 0°C abgekühlt. Danach wurde ein zweiter Scan mit einer Scangeschwindigkeit von 10°C/Minute durchgeführt. Die angegebenen Werte wurden beim zweiten Scan erhalten.

**[0070]** Die Molekulargewichtsverteilung wurde mittels GPC auf einem Instrument WATERS 150 in ortho-Dichlorbenzol bei 135°C bestimmt.

## HERSTELLUNG DER METALLOCENE

**[0071]** Die Synthese von rac-Isopropylidenbis(3-isopropylindenyl)zirconiumdichlorid ( $\text{rac-CMe}_2(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2$ ), rac-Isopropylidenbis(3-trimethylsilylindenyl)zirconiumdichlorid ( $\text{rac-CMe}_2(3\text{-Me}_3\text{Si-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ), rac-Isopropylidenbis(3-methylindenyl)zirconiumdichlorid ( $\text{rac-CMe}_2(3\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ), rac-Isopropylidenbis(3-tert.-butylindenyl)zirconiumdichlorid ( $\text{rac-CMe}_2(3\text{-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ) wurde gemäß WO 96/22995 durchgeführt.

### Synthese von rac-Methylenbis(3-t-butyl-1-indenyl)zirconiumdichlorid

#### (a) Synthese von t-Butylinden

**[0072]** 42,0 g Inden (technisch, 94%ig gemäß GC, 39,5 g, 340 mmol), 50 gew.-%iges wäßriges KOH (308 g in 308 ml) und 15,8 g Adogen (Aldrich, 34 mmol) als Lösung in 139,7 g tert.-Butylbromid (1019,6 mmol) wurden bei Raumtemperatur in dieser Reihenfolge in einen ummantelten 1-l-Glasreaktor mit mechanischem Rührer (Büchi) gegeben. Die organische Phase färbt sich grün. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt und zwei Stunden kräftig gerührt (wobei ein Druckanstieg auf 2,5 bar Überdruck beobachtet wird) und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Gesamtreaktionszeit beträgt 3 h. Die organische Phase wird mit technischem Hexan (3 × 200 ml) extrahiert und mittels GC analysiert. Umsatz: 74,5 Gew.-% 3-tert.-Butylinden und 1,8% 1-tert.-Butylinden, nicht umgesetztes Inden 13,7 Gew.-%. Nach Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck (Rotationsverdampfer) wurde die erhaltene dunkelbraune viskose Flüssigkeit bei 1 mm Hg destilliert, wobei die zwischen 70 und 80°C siedende Fraktion aufgefangen wurde (40 g, 76,8% 3-tert.-Butylinden und 19,5% 1-tert.-Butylinden, kein Inden).

#### (b) Synthese von Bis(3-t-butylindenyl)methan

**[0073]** In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührstab wurden in der angegebenen Reihenfolge 10,32 g BuOK (92 mmol), 400 ml DMF und 80,6 g tert.-Butylinden (98,2%ig gemäß GC, 460 mmol) vorgelegt wonach über einen Zeitraum von 15 min 18,6 ml wäßrige Formaldehydlösung (37%ig, 6,9 g, 230 mmol) tropfenweise zugetropft wurden. Es wird eine leicht exotherme Reaktion beobachtet, und die Lösung färbt sich rot. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wonach die Reaktion durch Gießen der Mischung auf Eis und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gequencht, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 × 250 ml) extrahiert und unter vermindertem Druck aufkonzentriert wurde, was ein oranges öliges Produkt mit der folgenden Zusammensetzung gemäß GC ergab: 0,3% 1-Bulnd; 2,8% 3-Bulnd; 78,3%; Zielprodukt Rest Nebenprodukt. Rohproduktausbeute: 83,6 g, was einer Ausbeute von 79,9% entspricht. Das orange ölige Produkt kristallisierte beim Stehen (etwa 1 h). Dieses Produkt wurde durch Waschen mit Pentan weiter gereinigt, wobei Bis(1-tert.-butyl-3-indenyl)methan in Form eines hellgelben Pulvers mit einer GC-Reinheit von 99,8% zurückbleibt.

#### (c) Synthese von Methylenbis(3-t-butyl-1-indenyl)zirconiumdichlorid

**[0074]** In einem 250-ml-Schlenkrohr wurden 11,0 g reines Bis(1-tert.-butyl-3-indenyl)methan (30,9 mmol) in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, wonach die Lösung auf –15°C abgekühlt wurde. Dann wurden über einen Zeitraum von 15 min unter Rühren 40 ml 1,6 M BuLi in Hexan (63,3 mmol) zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und 4,5 Stunden gerührt. Es entwickelt sich eine zunehmende Trübung, und schließlich bildet sich eine gelbe Suspension. 7,2 g  $\text{ZrCl}_4$  (30,9 mmol) wurden in 200 ml Pentan aufgeschlämmt. Die beiden Mischungen wurden beide auf –80°C abgekühlt, wonach die Lithiumsalzlösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  schnell zu der

ZrCl<sub>4</sub>-Aufschlammung in Pentan gegeben wurde. Das Kühlbad wird weggenommen. Nach 20 min schlägt die Farbe der Aufschlammung von gelb nach rot um. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft. Das rote Pulver wurde in 200 ml Pentan aufgeschlämmt und in eine Filtrationsapparatur mit das System ober- und unterhalb der Fritte verbindendem Seitenarm (zur Ermöglichung des Refluxierens von Lösungsmittel), einem Auffangkolben am unteren Ende und einem Blasenkühler am oberen Ende überführt. Der rote Feststoff wurde etwa 3,5 Stunden mit refluxierendem Pentan extrahiert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft, was eine rote Paste ergab, die rac-CH<sub>2</sub>(3-<sup>1</sup>Bu-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> enthielt, das von seinem meso-Isomer frei war, aber polymere Nebenprodukte enthielt. Die Paste wurde zweimal mit Et<sub>2</sub>O (20 + 10 ml) gewaschen, was 1 g reines Produkt ergab. Der rote Feststoff auf der Fritte wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weiter extrahiert, bis das Filtrat hellorange war (6 Stunden), und getrocknet. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR liegt reines rac-CH<sub>2</sub>(3-<sup>1</sup>Bu-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (7,25 g) vor. Die Gesamtausbeute (8,25 g rotes Pulver) von rac-CH<sub>2</sub>(3-<sup>1</sup>Bu-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> beträgt 52%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, d, ppm): s, 1,41, <sup>1</sup>Bu, 18H; s, 4,78, CH<sub>2</sub>, 2H; s, 5,79, 2H, Cp-H; m, 7,15, 2H, m, 7,36, 2H; m, 7,47, 2H; m, 7,78, 2H.

### Synthese von Methylenbis(3-isopropyl-1-indenyl)ZrCl<sub>2</sub>

#### (a) Synthese von 3-Isopropyl-1-inden

**[0075]** In einem 0,5-l-Kolben wurden 25 g Inden (Aldrich, 94,4%ig) in 140 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt, auf -20°C abgekühlt und in etwa 30 min tropfenweise mit 141 ml n-BuLi (1,6 M in Hexan, 226 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und dann 5 Stunden gerührt (braunorange Lösung). Diese Lösung wurde dann langsam zu einer bei 0°C gehaltenen Lösung von 101 ml i-PrBr (Aldrich, MW 123 g/mol, d = 1,31 g/ml, 1,07 mol) in 140 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Es wurde unter Rühren 72 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Proben für die GC-Analyse wurden nach 24 h (Inden = 12,1%, i-PrInd = 56,5%, (i-Pr)<sub>2</sub>Ind = 18,8%), 48 h (Inden = 4,6%, i-PrInd = 66,8%, (i-Pr)<sub>2</sub>Ind = 16,5%) und am Ende (Inden = 4,8%, i-PrInd = 65,3%, (i-Pr)<sub>2</sub>Ind = 16,8%) entnommen. Die Mischung wurde auf 300 g Eis gegossen, wonach die Wasserschicht mit Et<sub>2</sub>O (3 × 200 ml) extrahiert wurde und die Et<sub>2</sub>O-Waschlösung mit der organischen Schicht vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit wurde, was 30,9 g eines gelben Öls ergab (Ausbeute gemäß GC-Analyse 62%). 18 g dieses Öls wurden (unter Zugabe von NaOH-Plättchen zur Verhinderung von Polymerisation mit einer 20-cm-Vigreux-Kolonne), destilliert, wobei die bei 10 mmHg bei 95–105°C siedende Fraktion aufgefangen wurde, 10 g, GC: i-PrInd (2 Isomere) = 92,1%, (i-Pr)Ind = 6,7%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, d, ppm): d: 1,45, 1,47, 6H; m, 3,47, CH, 1H; s, 3,47, 2H, CH<sub>2</sub>; s, 6,35, 1H; m, 7,47, 2H; m, 7,3–7,74H. Das Hauptisomer ist 3-i-Pr-Inden.

#### (b) Synthese von Bis(3-isopropylindenyl)methan

**[0076]** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührstab wurden in der angegebenen Reihenfolge 10 g i-Pr-Inden (92%ig, MG 158, 58,3 mmol) als Lösung in 250 ml DMSO und 1,42 g t-BuOK (MG 112,82, 12,6 mmol) vorgelegt. Die gelbe Lösung wird grün. Dann werden in 15 min 2,56 ml wässrige Formaldehydlösung (37%ig, MG 30,03, 31,6 mmol) in 70 ml DMSO zugegeben. Es wird eine schwach exotherme Reaktion beobachtet, und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Reaktion durch Gießen der Mischung auf 200 g Eis mit 0,3 g NH<sub>4</sub>Cl gequenchet. Das organische Produkt wurde mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, wonach die Wasserschicht mit Et<sub>2</sub>O (3 × 100 ml) gewaschen wurde und die organischen Schichten vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und aufkonzentriert wurden, was 13,65 g gelbes Öl ergab, das gemäß GC-Analyse 32% des gewünschten Produkts enthielt.

#### (c) Synthese von Methylenbis(3-isopropylindenyl)ZrCl<sub>2</sub>

**[0077]** In einem 250-ml-Schlenkrohr wurden 13,6 g rohes Bis(3-isopropyl-1-indenyl)methan in 200 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, wonach die Lösung auf -80°C abgekühlt wurde. Über einen Zeitraum von 15 min wurden unter Rühren 33,3 ml 2,5 M BuLi in Hexan (83,2 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 5 Stunden gerührt. Es entwickelt sich eine zunehmende Trübung, und schließlich bildet sich ein oranger Niederschlag. Nach Abziehen von Et<sub>2</sub>O unter Vakuum wurden 200 ml Toluol zugegeben. 9,7 g ZrCl<sub>4</sub> (MG 233,03, 41,62 mmol) wurden in 200 ml Toluol aufgeschlämmt. Die beiden Mischungen wurden beide auf -80°C abgekühlt, wonach die ZrCl<sub>4</sub>-Aufschlammung in Toluol schnell zu der Lithiumsalzlösung in Toluol gegeben wurde. Das Kühlbad wird entfernt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Filtration: Der Rückstand war eine klebrige Masse (verworfen). Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf 25 ml eingeeengt, wonach der ausgefallene Feststoff abfiltriert wurde: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, d, ppm): 92% meso; ps-t, 1,31, i-Pr, 12H; Quintett, 3,32, CH, 2H; Quartett, 4,84, 4,91, 5,01, 5,08, 2H, CH<sub>2</sub>-Brücke; s, 5,81, 2H, Cp-H; t, 6,9–7,0, 2H; t, 7,06–7,15, 2H; m, 7,47–7,55, 4H.

**[0078]** Das Filtrat wurde getrocknet, was einen roten klebrigen Feststoff (5,8 g) ergab, der in 30 ml Et<sub>2</sub>O und 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dispergiert und bei 0°C filtriert wurde. Der Rückstand wurde getrocknet, was 1 g rotes Pulver ergab. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR liegt chemisch reines CH<sub>2</sub>(3-i-PrInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (80% racemisch, 20% meso) vor. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, d, ppm): 1,17, 1,21, CH<sub>3</sub>, 6H; d, 1,31, 1,34, CH<sub>3</sub>, 6H; Quintett, 3,13–3,20, CH, 2H; s, 4,82, 2H, CH<sub>2</sub>-Brücke; s, 5,78, 2H, Cp-H; t, 7,07–7,13, 2H; t, 7,25–7,30, 2H; d, 7,47–7,52, 2H; d, 7,60–7,65, 2H.

### Synthese von Methylenebis(3-trimethylsilyl-1-indenyl)zirconiumdichlorid

#### (a) Synthese von Bis(1-trimethylsilyl-3-indenyl)methan

**[0079]** In einem 250-ml-Schlenkrohr wurden 9,56 g wie in Synthese 10 beschrieben erhaltenes Bis(1-indenyl)methan (39,1 mmol) in 70 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, wonach die Lösung auf –78°C abgekühlt wurde. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurden unter Rühren 33,0 ml 2,5 M BuLi in Hexan (82,5 mmol) zugetropft. Die erhaltene Lösung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und dann 3 Stunden gerührt, was eine dunkelbraune, leicht trübe Lösung ergab. 10,5 ml Chlortrimethylsilan (82,7 mmol) wurden in 50 ml Et<sub>2</sub>O gelöst. Die beiden Mischungen wurden beide auf –78°C abgekühlt, wonach die Lithiumsalzlösung in Et<sub>2</sub>O über einen Zeitraum von 20 Minuten zu der Chlortrimethylsilanlösung in Et<sub>2</sub>O gegeben wurde; die Farbe der Lösung schlug von braun nach rötlichbraun um. Nach Wegnehmen des Kühlbads wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 Stunden wurde die etwas klarere Lösung mit einigen ml MeOH gequenchet, filtriert und aufkonzentriert, was 11,28 g Bis(1-trimethylsilyl-3-indenyl)methan in Form eines dunkelbraunen Öls ergab (74,2% Ausbeute, meso/rac = 1/1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): –0,04 bis –0,03 (s, 18H, CH<sub>3</sub>); 3,35–3,45 (m, 2H, CH oder CH<sub>2</sub>-Brücke); 3,93–4,00 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>-Brücke oder CH); 6,30–6,40 (m, 2H, Cp-H); 7,10–7,50 (m, 8H).

#### (b) Synthese von Methylenebis(3-trimethylsilyl-1-indenyl)zirconiumdichlorid CH<sub>2</sub>(3-Me<sub>3</sub>Si-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

**[0080]** In einem 250-ml-Schlenkrohr wurden 4,90 g wie oben angegeben erhaltenes Bis(1-trimethylsilyl-3-indenyl)methan (12,6 mmol) in 70 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, wonach die Lösung auf –70°C abgekühlt wurde. Dann wurden unter Rühren 10,6 ml 2,5 M BuLi in Hexan (26,5 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 3 Stunden gerührt. Es entwickelte sich eine zunehmende Trübung, und schließlich bildete sich eine dunkelbraune Suspension. 2,94 g ZrCl<sub>4</sub> (12,6 mmol) wurden in 50 ml Pentan aufgeschlämmt. Die beiden Mischungen wurden beide auf –70°C abgekühlt, wonach die Lithiumsalzlösung in Et<sub>2</sub>O schnell zu der ZrCl<sub>4</sub>-Aufschlämmung in Pentan gegeben wurde; dann wurde das Kühlbad weggenommen. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Suspension nach rötlichbraun umschlug. Nach Filtrieren wurde der Rückstand aufkonzentriert und dann mit Toluol extrahiert, was ein rosa-rotes Pulver ergab. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analyse lag meso/rac-CH<sub>2</sub>(3-Me<sub>3</sub>Si-1-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> im Verhältnis 75/25 vor. Das Filtrat wurde getrocknet, was einen dunkelbraunen klebrigen Feststoff ergab, und mit Pentan versetzt; die erhaltene Mischung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Der Rückstand wurde schließlich getrocknet, was 1,87 g eines orangen Pulvers ergab. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analyse lag rac/meso-CH<sub>2</sub>(3-Me<sub>3</sub>Si-1-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> in einem Verhältnis von 81/19 vor (27,0% Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 0,22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 4,79 (s, CH<sub>2</sub>-Brücke, 2H); 4,93 (q, CH<sub>2</sub>-Brücke, 2H); 6,47 (s, Cp-H, 2H); 6,57 (s, Cp-H, 2H); 7,06–7,72 (m, 16H).

## POLYMERISATION

### Methylalumoxan (MAO)

**[0081]** Eine im Handel (von Witco) erhältliche 10%ige Toluollösung wurde im Vakuum zu einer festen, glasartigen Substanz getrocknet, die fein zerstoßen und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wurde (4–6 Stunden, 0,1 mmHg, 50°C), was ein weißes, freifließendes Pulver ergab.

### Tris(2,4,4-trimethylgentlyl)aluminium (TIOA)

**[0082]** Eine im Handel (von Witco) erhältliche Probe wurde in dem angegebenen Lösungsmittel zu einer 1 M Lösung verdünnt.

## BEISPIEL 1

## Ethylen/1-hexencopolymerisation

**[0083]** Ein 200-ml-Glasautoklav mit Magnetrührer, Temperaturanzeigeeinrichtung und Ethylenzufuhrleitung wurde gereinigt und bei 35°C mit Ethylen gespült. Bei Raumtemperatur wurden 90 ml Heptan und 10 ml 1-Hexen eingetragen. Das Katalysatorsystem wurde separat in 10 ml Heptan hergestellt, indem nacheinander 0,22 ml 1 M Toluollösung von MAO und 0,1 mg ( $2,04 \times 10^{-6}$  mol) Methylenbis(3-isopropyl-1-indenyl)zirconiumdichlorid in der kleinstmöglichen Menge Toluol gelöst eingetragen wurden. Nach 5 Minuten Rühren wurde die Lösung unter Ethylenstrom in den Autoklaven eingetragen, wonach der Reaktor geschlossen, die Temperatur auf 70°C erhöht und der Reaktor bis zu einem Druck von 4,5 bar mit Ethylen beaufschlagt wurde. Der Gesamtdruck wurde durch Zufuhr von Ethylen konstant gehalten. Nach 15 Minuten wurde die Polymerisation durch Abkühlen, Entgasen des Reaktors und Eintragen von 1 ml Methanol beendet. Das Produkt wurde mit saurem Methanol und dann mit Methanol gewaschen und schließlich im Ofen bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,59 g, was einer Aktivität von 769,3 kg/gZr.h entspricht. Die intrinsische Viskosität des Polymers betrug 1,22 dl/g.

**[0084]** Die Charakterisierungsdaten des so erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 2

**[0085]** Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abwandlung, daß anstelle von 10 ml 1-Hexen 5 ml 1-Hexen eingetragen wurden.

**[0086]** Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0087]** Die Charakterisierungsdaten des so erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 3

**[0088]** Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle von MAO 0,27 mmol TIOA/H<sub>2</sub>O (Molverhältnis Al/H<sub>2</sub>O = 2,11) verwendet wurden. Die Ausbeute betrug 0,73 g, was einer Aktivität von 123,2 kg/gZr.h entspricht. Die intrinsische Viskosität des Polymers betrug 2,58 dl/g.

**[0089]** Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0090]** Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 4

**[0091]** Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 0,22 mmol einer Mischung von TIOA-O/MAO im Verhältnis 9:1. TIOA-O wurde bei einem Molverhältnis Al/H<sub>2</sub>O von 2,07 erhalten.

**[0092]** Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0093]** Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 5

**[0094]** Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abwandlung, daß 0,12 mg Me<sub>2</sub>C(3-iPrInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> und 0,24 mmol MAO verwendet wurden.

**[0095]** Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0096]** Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 6

**[0097]** Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 0,12 mg CMe<sub>2</sub>(3-iPrInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> und 0,24 mmol einer Mischung von TIOA-O/MAO im Verhältnis 9:1. TIOA-O wurde bei einem Molverhältnis Al/H<sub>2</sub>O von

2,07 erhalten.

[0098] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0099] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 7

[0100] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abwandlung, daß 0,2 mg  $\text{H}_2\text{C}(3\text{-Me}_3\text{Si-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  verwendet wurden.

[0101] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0102] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 8

[0103] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 0,1 mg  $\text{CMe}_2(3\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  und 0,23 mmol TIOA/ $\text{H}_2\text{O}$  (Molverhältnis  $\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 2,07$ ) und ohne MAO.

[0104] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0105] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 9

[0106] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abwandlung, daß 0,12 mg  $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-Me}_3\text{Si-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  verwendet wurden.

[0107] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0108] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 10

##### Ethylen/1-octen-Copolymerisation

[0109] Ein 260 ml Glasautoklav mit Magnetührer, Temperaturanzeigeeinrichtung und Ethylenzufuhrleitung wurde gereinigt und bei 35°C mit Ethylen gespült. Bei Raumtemperatur wurden 86 ml Heptan und 4,1 ml über  $\text{LiAlH}_4$  destilliertes 1-Octen eingetragen. Das Katalysatorsystem wurde separat hergestellt, indem nacheinander MAO (0,21 mmol in Form einer 1 M Toluollösung) und 0,1 mg (0,000205 mg.at.Zr) des Metallocens gemäß Beispiel 1 in (der kleinstmöglichen Menge) Toluol gelöst eingetragen wurden. Nach 5 Minuten Rühren wurde die Lösung mit Heptan auf 10 ml verdünnt und unter Ethylenstrom in den Autoklaven eingetragen, wonach der Reaktor geschlossen, die Temperatur auf 70°C erhöht und mit einem Druck von 4 bar beaufschlagt wurde. Der Gesamtdruck wurde durch Zufuhr von Ethylen 20 Minuten konstant gehalten. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen, Entgasen des Reaktors und Eintragen von 1 ml Methanol beendet. Das erhaltene Polymer wurde mit saurem Methanol und dann mit Methanol gewaschen und im Ofen bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 1,68 g Polymer (270 kg/gZr/h) mit den folgenden Eigenschaften erhalten: I.V. = 1,82 dl/g; 1-Octen = 5,73 mol-%,

$T_m = 92,5^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H = 63 \text{ J/g}$ ;

Triadenverteilung in mol-%:  $[\text{EXE}] = 5,73$ ;  $[\text{XXX}] = 0$ ;  $[\text{EXE}]/X_{\text{mt}} = 1$ , wobei X für 1-Octen steht.

#### BEISPIEL 11

##### Ethylen/1-decen-Polymerisation

[0110] Ein 200 ml Glasautoklav mit Magnetührer, Temperaturanzeigeeinrichtung und Ethylenzufuhrleitung wurde gereinigt und bei 35°C mit Ethylen gespült. Bei Raumtemperatur wurden 85 ml Heptan und 5 ml über  $\text{LiAlH}_4$  destilliertes 1-Octen eingetragen. Das Katalysatorsystem wurde hergestellt, indem nacheinander MAO (0,22 mmol in Form einer 1 M Toluollösung und 0,1 mg (0,000205 mg.at.Zr) des Metallocens gemäß Beispiel

1 in (der kleinstmöglichen Menge) Toluol gelöst eingetragen wurden. Nach 5 Minuten Rühren wurde die Lösung mit Heptan auf 10 ml verdünnt und unter Ethylenstrom in den Autoklaven eingetragen, wonach der Reaktor geschlossen, die Temperatur auf 70°C erhöht und mit einem Druck von 4 bar beaufschlagt wurde. Der Gesamtdruck wurde durch Zufuhr von Ethylen 10 Minuten konstant gehalten. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen, Entgasen des Reaktors und Eintragen von 1 ml Methanol beendet. Das erhaltene Polymer wurde mit saurem Methanol und dann mit Methanol gewaschen und im Ofen bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 3,2 g Polymer (1045 kg/gZr/h) mit den folgenden Eigenschaften erhalten: I.V. = 2,01 dl/g; 1-Decen = 7,48 mol-%,

$T_m = 72,8^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H = 63 \text{ J/g}$ ;

Triadenverteilung in mol-%:  $[\text{EXE}] = 7,48$ ;  $[\text{XXX}] = 0$ ;  $[\text{XXE}] = 0$ ;  $[\text{EXE}]/X_{\text{tot}} = 1$ , wobei X für 1-Decen steht.

#### BEISPIEL 12 (zum Vergleich)

[0111] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von  $\text{rac-CH}_2(3\text{-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .

[0112] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0113] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 13 (zum Vergleich)

[0114] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 0,3 mg  $\text{rac-CMe}_2(3\text{-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  und 1,15 mmol TIOA/H<sub>2</sub>O (Molverhältnis Al/H<sub>2</sub>O = 4,18) und 15 ml 1-Hexen.

[0115] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0116] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 14 (zum Vergleich)

[0117] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von  $\text{rac-CMe}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0118] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 15 (zum Vergleich)

[0119] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von  $\text{rac-CH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .

[0120] Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0121] Die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Copolymers sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Zirconocendichlorid	Al/Zr	1-Hexen (ml)	Zeit (min)	Ausbeute (g)	Aktivität (kg/g <sub>z</sub> /h)
1	CH <sub>2</sub> (3-iPr-Ind) <sub>2</sub>	1000	10	15	3,59	769,3
2	"	1000	5	10	4,12	1324,4
3	"	1000	5	15	0,73	123,2
4	"	1000	5	10	1,43	460
5	CMe <sub>2</sub> (3-iPr-Ind) <sub>2</sub>	1000	5	10	3,01	852,6
6	"	1000	10	15	0,67	126,5
7	CH <sub>2</sub> (3-Me <sub>3</sub> Si-Ind) <sub>2</sub>	1000	10	15	1,96	236
8	CMe <sub>2</sub> (3-Me-Ind) <sub>2</sub>	1000	10	10	6	1818,0
9	CMe <sub>2</sub> (3-Me <sub>3</sub> Si-Ind) <sub>2</sub>	1000	10	10	1,38	436,4
12 (Vgl.)	CH <sub>2</sub> (3-tBu-Ind) <sub>2</sub>	1000	10	10	1	339,9
13 (Vgl.)	CMe <sub>2</sub> (3-tBu-Ind) <sub>2</sub>	2000	15	20	0,67	40,0
14 (Vgl.)	CMe <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub>	1000	10	15	2,28	297,6
15 (Vgl.)	CH <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub>	1000	10	15	1,68	295,0

Tabelle 2

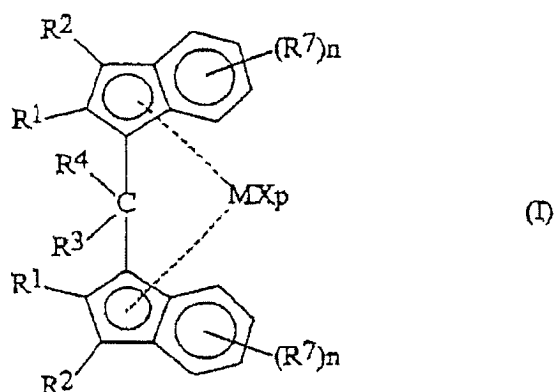
Bsp.	Zirconocen-dichlorid	1- Hexen (mol-%)	NMR					r <sub>1</sub>	r <sub>1</sub> ·r <sub>1</sub>	l.V. (dl/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (J/g)
			EHE HHH HHE (mol-%)			EHE/ (EHE+HHE+HHH)						
			EHE	HHH	HHE							
1	CH <sub>2</sub> (3-iPr-Ind) <sub>2</sub>	17,86	16,8	0	1,06	0,94	6,41	0,113	1,22	n.b.#	n.b.#	
2	"	12,35	11,98	0	0,37	0,97	5,2	0,091	1,61	57,5	29	
3	"	6,91	6,91	0	0	1	10,0	n.b.	2,58	74,8	58	
4	"	7,27	7,27	0	0	1	9,83	n.b.	2,49	76,0	65,9	
5	Cme <sub>2</sub> (3-iPr-Ind) <sub>2</sub>	9	9	0	0	1	7,36	n.b.	2,1	73	52	
6	"	11,24	10,8	0	0,44	0,96	12,26	0,142	2,8	63,4	43,1	
7	CH <sub>2</sub> (3-Me <sub>3</sub> Si-Ind) <sub>2</sub>	10,09	8,73	0	1,36	0,87	14,9	0,627	0,81	77,5	53,2	
8	CMe <sub>2</sub> (3-Me-Ind) <sub>2</sub>	18,41	17,6	0,22	0,59	0,96	6,25	0,105	0,5	44,7	5	
9	CMe <sub>2</sub> (3-Me <sub>3</sub> Si-Ind) <sub>2</sub>	8,78	7,8	0	0,98	0,89	16,1	0,52	1,29	76	51	
12 (Vgl.)	CH <sub>2</sub> (3-tBu-Ind) <sub>2</sub>	5,01	3,66	0	1,35	0,73	35,6	3,160	2,59	98,6	99,9	
13 (Vgl.)	CMe <sub>2</sub> (3-tBu-Ind) <sub>2</sub>	8,16	5,92	0,21	2,03	0,73	32,4	2,193	1,36	88,3	79,4	
14 (Vgl.)	CMe <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	24,0	18,7	1,66	4,18	0,76	5,04	0,559	0,18	Öl		
15 (Vgl.)	CH <sub>2</sub> (Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	26,56	20,06	1,32	5,17	0,76	3,71	0,362	0,14	Öl		

# 1. Lauf:  $T_m = 48^\circ$ ,  $\Delta H = 3,8 \text{ J/g}$ ; n.b. = nicht bestimmbar aufgrund des Fehlens von HH-Sequenzen



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Copolymeren mit mehr als 50 Mol-% von Ethylen abgeleiteten Einheiten, bei dem man Ethylen in Gegenwart eines Katalysators, der durch Inberührungbringen (A) einer Metallocenverbindung der Formel (I):



worin

die Substituenten  $R^1$  für Wasserstoffatome oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen stehen, die Substituenten  $R^2$  für  $CHR^{10}R^{11}$ -,  $SiR^{12}R^{13}R^{14}$ - oder  $GeR^{15}R^{16}R^{17}$ -Gruppen stehen, wobei  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{15}$  für Wasserstoffatome,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl-,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen,

$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{16}$  und  $R^{17}$  für  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl-,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen,

$R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome oder  $-CHR^5R^6$ -Gruppen stehen,

$R^3$  und  $R^4$  einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ring mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl-,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylreste, die einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ring mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können, stehen,

die Substituenten  $R^7$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl-,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylreste, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen und zwei benachbarte Substituenten  $R^7$  einen Ring mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können, wobei  $n$  für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht,

$M$  für ein Übergangsmetall aus der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 oder der Lanthaniden- oder Actinidengruppe des Periodensystems der Elemente (neue IUPAC-Version) steht,

$X$  gleich oder verschieden ist und für einen monoanionischen Liganden, wie ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $R^8$ -,  $-OR^8$ -,  $-OSO_2CF_3$ -,  $-OCOR^8$ -,  $-SR^8$ -,  $-NR^8_2$ - oder  $-PR^8_2$ -Gruppe, worin die Substituenten  $R^8$  für einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl-,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthält, stehen, steht,

$p$  für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, die gleich der Oxidationsstufe des Metalls  $M$  minus zwei ist; mit

(B) einem Alumoxan und/oder einer zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigten Verbindung erhältlich ist, mit mindestens einem alpha-Olefin und gegebenenfalls einem oder mehreren Polyenen polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alumoxan durch Inberührungbringen von Wasser mit einer Organoaluminiumverbindung der Formel  $AlR^9_3$  oder  $Al_2R^9_6$ , worin die Substituenten  $R^9$  gleich oder voneinander verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie  $R^1$  besitzen, erhalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Wasser im Bereich von 1:1 bis 100:1 liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem es sich bei dem Alumoxan um MAO, TIBAO und TIOAO und bei der Organoaluminiumverbindung um TIOA, TMA und/oder TIBA handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei der zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigten Verbindung um eine Verbindung der Formel  $Y^+Z^-$ , worin  $Y^+$  für eine zur Lieferung eines Protons und zur irreversiblen Reaktion mit einem Substituenten  $X$  des Metallocens der Formel (I) befähigte Brönsted-Säure steht

und  $Z^-$  für ein kompatibles Anion der Formel  $BAr_4^-$ , worin B für ein Boratom steht und die Substituenten Ar gleich oder verschieden sein können und für Arylreste stehen, steht, handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Anion  $Z^-$  ein oder mehrere Boratome enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem man in der Metallocenverbindung der Formel (I) das Übergangsmetall M unter Titan, Zirkonium und Hafnium auswählt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) der Substituent  $R^1$  für ein Wasserstoffatom steht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) die Substituenten  $R^2$  für Kohlenstoff-, Silicium- oder Germaniumatome, die mit zwei Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituiert sind, stehen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) die Substituenten X für Chloratome oder Methylgruppen stehen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem es sich bei der Metallocenverbindung der Formel (I) um Methylenbis(3-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid oder Isopropylidenbis(3-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid handelt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, das man bei einer Temperatur zwischen  $-100$  und  $+100^\circ\text{C}$  und bei einem Druck zwischen 0,5 und 100 bar durchführt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Metall der Metallocenverbindung zwischen 10:1 und 20.000:1 liegt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem man das alpha-Olefin aus der Gruppe Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen auswählt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem man als alpha-Olefin 1-Hexen verwendet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen