

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1126/95

(51) Int.Cl.⁶ : **C07F 17/00**

(22) Anmeldetag: 3. 7.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1997

(45) Ausgabetag: 26. 1.1998

(56) Entgegenhaltungen:

EP 629632A2 EP 629631A2 EP 604908A2 EP 549900A1
EP 485823A1

(73) Patentinhaber:

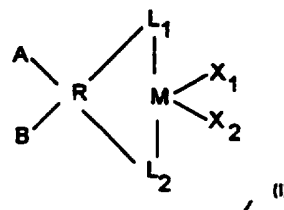
POD POLYMERE GESELLSCHAFT M.B.H.
A-2323 SCHNECHAT-MANNSMÜRT, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

THIELE KARL-HEINZ DR.
HALLE (DE).
SCHLIESSBURG CHRISTINE DR.
MERSEBURG (DE).
ERNST EBERHARD DR.
KATSDORF, OBERÖSTERREICH (AT).
REUSSNER JENS DR.
TRAUN, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) METALLOCENE MIT SILYLSUBSTITUIERTEN BRÜCKEN UND DEREN EINSATZ FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION

(57) Metallocene der Formel
worin M ein Metall aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta oder
ein Element aus der Gruppe der Lanthaniden ist, X₁ und X₂
eine Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Alkenyl-, Arylalkyl-, Alkyl-
aryl- oder Arylalkenylgruppe, Wasserstoff oder Halogen und
L₁ und L₂ einen Kohlenwasserstoff bedeuten, der mit M eine
Sandwichstruktur bilden kann. R steht für C, Si, Ge oder Sn,
A und B für Silylreste.



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

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

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

Desweiteren ist bekannt, daß mit verbrückten, chiralen Metallocenen stereoreguläre Polyolefine darstellbar sind. Für eine Verbrückung der Ligandensysteme werden hauptsächlich Dimethylsilandiyl-Gruppen (CHISSO, EP 316 155 A), Methyl-phenylsilandiyl-Gruppen (HOECHST, EP 320 762 A), Ethylen-Gruppen (Brintzinger et al, J. Organomet. Chem., 288 (1985) 63-67) und Isopropyliden Brücken (Mitsui Toatsu, EP 459 264 A) verwendet. In Abhängigkeit vom Ligandentyp und den Substituenten können isotaktische, syndiotaktische, hemiisotaktische, stereoblockartige und ataktische Homo- und Copolymere mit aliphatischen oder cyclischen Strukturen dargestellt werden.

Als Liganden werden bevorzugt substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienyl-Einheiten (CHISSO, EP 316 155 A), substituierte und unsubstituierte Indenyl-Einheiten (Hoechst, EP 302 424 A; Hoechst, EP 485 823 A) sowie substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienyl-Einheiten in Kombination mit unsubstituierten Fluorenyl-Gruppen (Mitsui Toatsu, EP 412 416 A) eingesetzt.

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

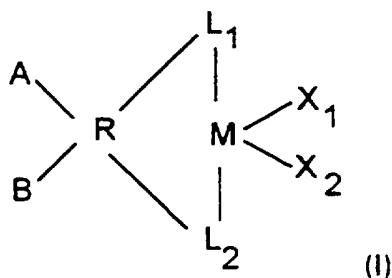
Von diesen verschiedenen Metallocentypen erlangten die verbrückten, chiralen, substituierten Bisindenylsysteme eine besondere Bedeutung. So konnte nachgewiesen werden, daß die Art der Substituenten und die Stellung der Substituenten am Liganden des Metallocens einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktivität des Katalysatorsystems und den stereoregulären Aufbau der erhaltenen Polyolefine ausübt. Besonders zwei Substitutionsmöglichkeiten erwiesen sich als vorteilhaft. Die erste Möglichkeit geht von einer Substitution am Indenylliganden in 2, 4 und/oder 6 Position aus (Hoechst, EP 485 823 A; Angew. Chem., 10 (1992) 1373), die zweite Möglichkeit beschreibt die Anellierung am Benzolring des Indenylliganden (Organometallics 1994,13, 964-970). Beide Katalysatortypen können für die Darstellung isotaktischer Polypropylene und Ethylen/ α -Olefin-Copolymere eingesetzt werden.

Mehrfach substituierte Indenyl-Liganden sind nur mit erheblichem Aufwand herstellbar. Relativ einfache Systeme mit guter Aktivität, die Indenyl-, 2-Methylindenyl- oder 2-Methylbenz[e]indenyl-Liganden enthalten, liefern Produkte und insbesondere Polypropylen mit relativ niedrigen Molmassen, welche für viele Anwendungen zu gering sind und die untere Grenze für die technische Anwendung darstellen.

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

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß silylsubstituierte, diylverbrückte Metallocensysteme geeignete Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen und besonders von Polypropylenen mit höheren Molmassen sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Metallocene der Formel I



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

X_1 und X_2 gleich oder verschieden sind und eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ - Alkoxygruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ - Aryloxygruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ - Arylalkylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine $C_8 - C_{20}$ - Arylalkenylgruppe, Wasserstoff oder ein Halogenatom bedeuten,

5 L_1 und L_2

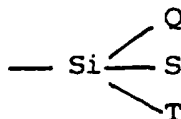
a) gleich oder verschieden sind und einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl- Einheit bedeuten, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann, oder

10 b) L_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl-Einheit bedeutet, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann und L_2 ein N, P oder As enthaltender Rest der Formel



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

20



25

sein können, in der Q, S, T gleich oder verschieden sind und eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ - Alkoxygruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenylgruppe, Wasserstoff, ein Halogenatom oder weitere Silylreste bedeuten, wobei B auch die Bedeutung von X_1 oder X_2 haben kann.

30

Bevorzugt als Substituenten A und/oder B sind Trialkylsilylreste, besonders bevorzugt sind Trimethylsilylreste.

Als Liganden L_1 und/oder L_2 sind substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylreste bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Cyclopentadienyl-, Tetramethylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4,5-benzoindenyl-, Fluorenyl-Einheiten sowie ferrocen- und ruthenocen-

35

Gemäß Erfindung sind die folgenden Metallocene besonders bevorzugt:

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid,

40

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-difluorenyl-zirkoniumdichlorid,

45

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-(fluorenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid und

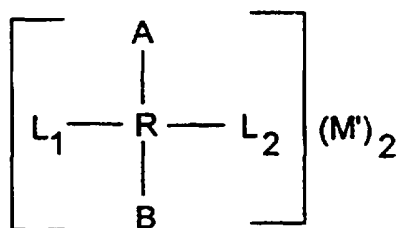
Bis(trimethylsilyl)silandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid.

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

50

55

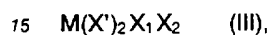
5



(II)

10

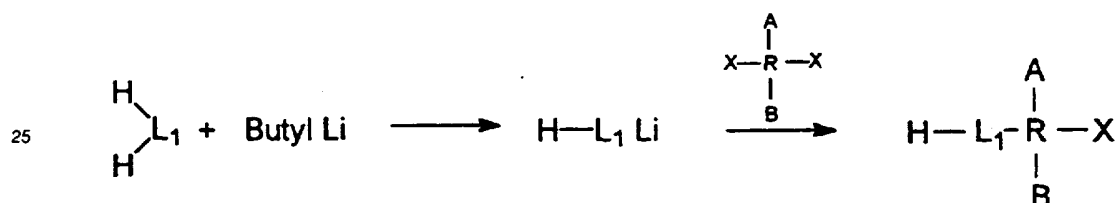
wobei L_1 , L_2 , A , B und R die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und M' ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



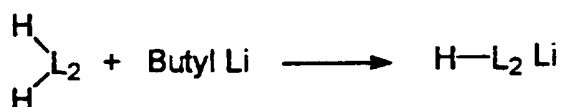
worin M , X_1 und X_2 die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X' ein Halogenatom, bevorzugt Chlor bedeutet, umgesetzt.

Die Metallocene I können beispielsweise nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

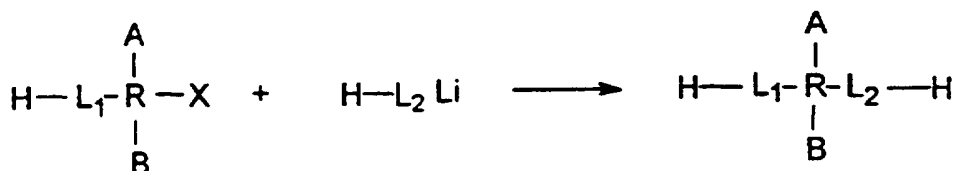
20



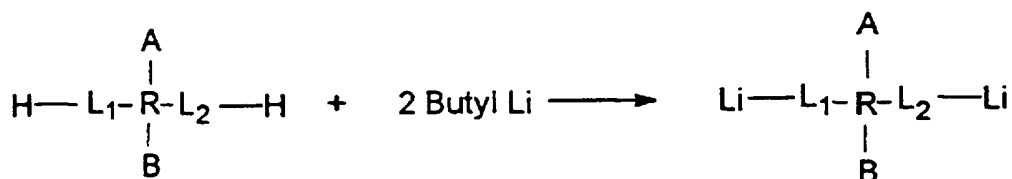
30



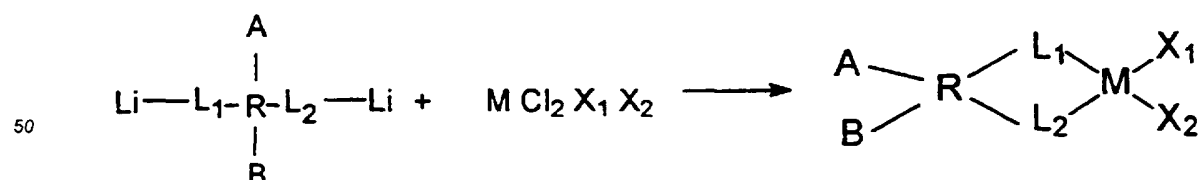
35



40



45



$\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{Br}; \text{J}$

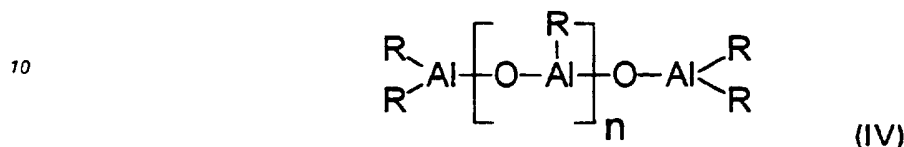
55 X_1 , X_2 , L_1 und L_2 haben die oben genannte Bedeutung.

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

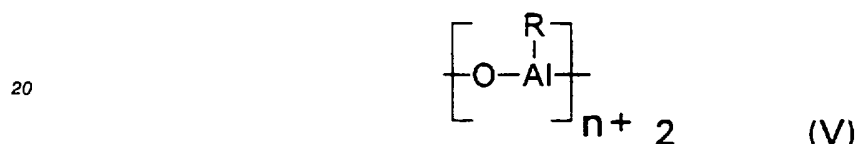
aber ferrocenyl- bzw. ruthenocenylsubstituiert bzw. -anneliert sind.

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

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



- 15 und / oder der Formel V:



- 25 für den cyclischen Typ eingesetzt, wobei in den Formeln IV und V die Reste gleich oder verschieden sein können und eine C₁-C₆-Alkylgruppe bedeuten und n eine ganze Zahl von 1 - 50. Bevorzugt sind die Reste gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt ist Methyl. Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Umsetzung von Aluminiumalkylen mit kristallwasserhaltigem Aluminiumsulfat (Hoechst, EP 302 424 A). In der vorliegenden Erfindung wird handelsübliches MAO (Methylaluminoxan, Fa. Witco, BRD) verwendet.

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

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

- Das Metallocen kann auch auf einen Träger aufgebracht werden. Geeignete Träger sind beispielsweise die anorganischen Oxide der Metalle der II - IV Hauptgruppe des Periodensystems. Bevorzugt sind die Oxide der Metalle Magnesium, Calcium, Aluminium, Silicium, Bor und deren Mischungen, beispielsweise die im Handel erhältlichen Al-Oxide "Alumina Typ C" (Degussa) und Si-oxide vom Typ "Silica Davison Grade 952-957" oder vom Typ "Aerosil" (Degussa), sowie Mischungen aus Al₂O₃ und SiO₂. Besonders bevorzugt werden Katalysatorträger gemäß EP 685494 A.

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

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

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung der Monomeren in Gegenwart des Metallocenkatalysatorsystems bei einem Molverhältnis von Aluminium der oligomeren Alumoxanverbindung zum Übergangs-

metall der Metallocenverbindung von $10^6 : 1$ bis $10^1 : 1$, bevorzugt $10^4 : 1$ bis $10^2 : 1$ durchzuführen.

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

flüssigen Monomeren polymerisiert.

Bei der Copolymerisation von Ethylen mit Propylen wird erfindungsgemäß in flüssigem Propylen oder in Hexan als Suspensionsmittel polymerisiert. Vorzugsweise wird bei der Polymerisation in flüssigem Propylen das Ethylen in der Menge zugeführt, daß sich über der Flüssigphase ein Partialdruckverhältnis P_{C_2}/P_{C_3} von größer als 0,5, insbesondere größer als 1,0 einstellt (P_{C_2} = Partialdruck des Ethylens in der Gas-phase

Ober der Suspension; P_{C_3} = Partialdruck des Propylens in der Gasphase über der Suspension). Bei der Copolymerisation in Hexan als Suspensionsmittel wird ein Ethylen /Propylen-Gasgemisch mit einem Propylengehalt von einem bis 50 Mol%, vorzugsweise 5 bis 30 Mol% zugesetzt. Der Gesamtdruck wird während der Polymerisation durch Nachdosierung konstant gehalten. Der Gesamtdruck beträgt 0,5 bis 40 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar.

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

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren erweitern die Palette der polymerisationswirksamen Metallocene zur Darstellung von Polyolefin-Homo- und Copolymeren. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Metallocene dadurch aus, daß sie im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80 °C Polymere und Copolymere mit hoher, technisch relevanter Molmasse und enger Molmassenverteilung erzeugen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

M_w = gewichtsmittlere Molmasse in g/mol,

M_n = zahlenmittlere Molmasse in g/mol,

M_w/M_n = Molmassenverteilung, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie,

MS Massenspektroskopie

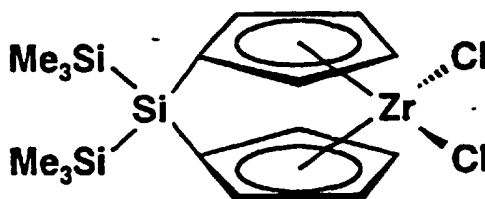
$^1\text{H-NMR}$ $^1\text{H-Kernresonanzspektroskopie}$

$^{13}\text{C-NMR}$ $^{13}\text{C-Kernresonanzspektroskopie}$

Aufklärung der Katalysatorstruktur

BEISPIEL I:

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid



5 g (16,4 mmol) Bis(trimethylsilyl)-dicyclopentadienyl-silan (K. Hassler, K. Schenzel, J. Organomet. Chem. 484, C1–C4, (1994)) werden in 20 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt und mit 21 ml einer 1,55 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan versetzt. Man erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur, filtriert das Bis(trimethylsilyl)silandiyl-dicyclopentadienyldilithium ab und trocknet es im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 3,7 g (71,4% d. Th.).

1,1 g (3,5 mmol) Bis(trimethylsilyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-dilithium werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Man kühlt die Suspension auf -40 °C ab und versetzt mit 1,3 g (3,5 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-bis-(tetrahydrofuran). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 24 Stunden bei Raumtempe-

ratur gerührt und danach filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit n-Pentan extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingedunstet, wobei Bis(trimethylsilyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid zurückbleibt.

Die Ausbeute beträgt 600 mg (37,2% d. Th.).

- 5 MS (EI, 70 eV, 200 °C): m/z = 464 (100%) Molekülpeak; 354 (95%) 1-Methylsilyl-3-silyl-2-silandiyl-2-dicyclopentadienyl-zirkoniumchlorid-Radikalkation; 318 (49%) 1-Methylsilyl-3-silyl-2-silandiyl-2-dicyclopentadienyl-zirkonium-Radikalkation

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0,14 ppm (18 H, d); 5,87 ppm (4 H, t); 6,75 ppm (4 H, t)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d_8): 0,19 ppm; 103,97 ppm; 118,30 ppm; 125,90 ppm; 128,35 ppm

10

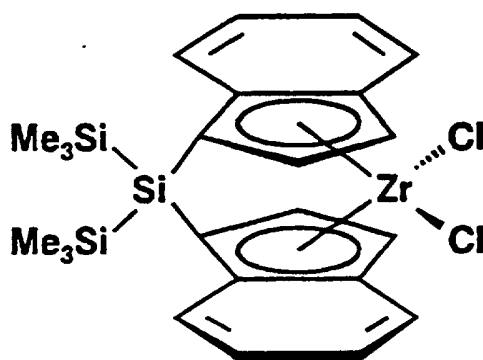
BEISPIEL II:

Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid (Diastereomerengemisch)

15

20

25



30

- 5 g (20,4 mmol) 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan (*G. Kolliger, Dissertation 1993, TU Graz*) werden in 50 ml n-Pentan vorgelegt. Man kühlt die Lösung auf -78 °C und versetzt mit 5 g (40,8 mmol) Indenyllithium. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 24 Stunden gerührt, anschließend filtriert, erneut auf -78 °C abgekühlt, und es werden 21 ml einer 1,58 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und das zurückbleibende Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-dilithium im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,5 g (40,9% d. Th.).

- Eine Lösung von 3,5 g (8,4 mmol) Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-dilithium in 50 ml Toluol wird auf -30 °C abgekühlt. Zu der Suspension werden 3,1 g (8,3 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-bis(tetrahydrofuran) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang auf 50 °C im Wasserbad erwärmt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid zurück. Die Ausbeute beträgt 1,2 g (25,5% d. Th.).

- 45 MS (EI, 70 eV, 200 °C): m/z = 564 (100%) Molpeak; 453 (29%) 1-Trimethylsilyl-2-silandiyl-2-diindenyl-zirkoniumchlorid-Radikalkation;

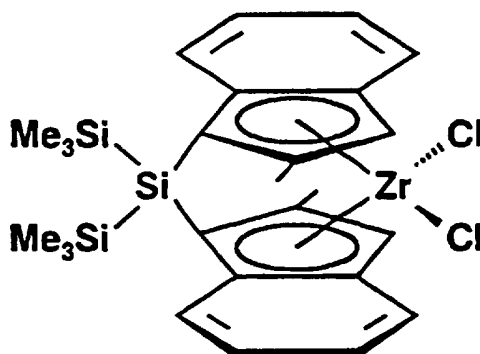
389 (36%) 1-Methylsilyl-2-silandiyl-2-diindenyl-zirkonium-Radikalkation; 289 (58%)

1-Methylsilyl-2-silandiyl-2-diindenyl-Radikalkation

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8): -0,0917 ppm (18 H, t); 5,65 ppm (2H, d); 6,73 ppm (2 H, d); 7,13 ppm (8 H, m)

50

55

BEISPIEL III:**Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid**

Eine Lösung von 3 g (20 mmol) 2-Methylinden (*C. F. Koelsch, P. R. Johnsen, J. Am. Chem. Soc.* **65**, 567, (1943)) in 50 ml Diethylether wird auf -78°C abgekühlt und mit 14,6 ml einer 1,58 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan versetzt. Man erwärmt die Lösung auf Zimmertemperatur, filtriert das entstandene 2-Methylindenyllithium ab und trocknet im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 2,5 g (91,9% d. Th.).

Zu 2,2 g (9,2 mmol) 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan in 50 ml n-Pentan wird bei -78°C eine Lösung von 2,5 g (18,4 mmol) 2-Methylindenyllithium in 50 ml Diethylether gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang auf 50°C im Wasserbad erwärmt, anschließend warmfiltriert, erneut auf -78°C abgekühlt und mit 11,6 ml einer 1,58 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird die Lösung filtriert und das zurückbleibende Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-dilithium im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,6 g (63,4% d. Th.).

Zu 2,2 g (4,9 mmol) Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-dilithium in 50 ml Toluol werden bei -30°C 1,8 g (4,9 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-bis-(tetrahydrofuran) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang auf 50°C im Wasserbad erwärmt, anschließend filtriert und das Toluol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Pentan gewaschen. Nach Dekantieren des n-Pentans wird das Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 800 mg (27,6% d. Th.).

MS (EI, 70 eV, 200°C): m/z = 596 (0,5%) Molpeak; 483 (4,7%) 1-Trimethylsilyl-3-silyl-2-silandiyl-2-bis(2-methylindenyl)-zirkonium-Radikalkation; 441 (10,6%) 1-Methylsilyl-3-silyl-2-silandiyl-2-bis(2-methylindenyl)-zirkonium-Radikalkation; 383 (62,4%) 1-Trimethylsilyl-3-silyl-2-silandiyl-2-bis(2-methylindenyl)-Radikalkation; 348 (26%) 1-Dimethylsilyl-2-bis(2-methylindenyl)-silyl-Radikalkation; 129 (100%) Bis(2-methylindenyl)-Radikalkation; 115 (61,3%) 2-Methylindenyl-Radikalkation

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8): -0,0621 ppm (18 H, t); 2,26 ppm (6 H, s); 5,878 ppm (2 H, s); 6,4069 ppm (2 H, d); 7,1-7,2 ppm (8 H, m)

Polymerisationsbeispiele:**Beispiel 1**

Ein 2 l Rührreaktor wird nach dem Inertisieren bei Raumtemperatur mit 6,6 g 10%igem MAO und 300 g flüssigem, gereinigtem Propylen gefüllt und die Mischung 15 Minuten gerührt.

5 mg Bis(trimethylsilyl)silandiyl-dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid werden in 2,4 ml Toluol gelöst und mit 6,6 g 10%igem MAO gemischt. Anschließend drückt man die Katalysatorlösung mit weiteren 200 g Propylen in den Reaktor und heizt den Ansatz auf die Polymerisationstemperatur von 70°C auf, die während einer Zeit von zwei Stunden konstant gehalten wird. Die Reaktion wird durch Flashen des Propylens nach einer Stunde beendet. Es wurden 106,3 g Polypropylen mit einer Molmasse $M_w = 25\,000$ g/mol und einer Verteilungsbreite $M_w/M_n = 2,9$ erhalten.

Beispiel 2

- In einen 2 l-Rührreaktor werden nach der Inertisierung unter Stickstoff 3,9 g 10 %iges MAO und 1 dm³ n-Hexan dosiert und 15 Minuten gerührt. Nach Entgasung des Suspensionsmittels und Aufheizen des Reaktors auf die Reaktionstemperatur von 70 °C erfolgt der Polymerisationsstart durch Eindrücken der Katalysatorlösung mit einem Ethylen/Propylen-Gemisch, welches 11,3 Mol% Propylen enthält. Die Katalysatorlösung wird durch Auflösen von 3 mg Bis(trimethylsilyl)silandiylidicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid in 1,4 ml Toluol und Vermischen mit 4,0 g 10%igem MAO hergestellt. Der Druck im Reaktor wird während der gesamten Polymerisationszeit auf 2 bar durch Nachdosierung des Gasmisches konstant gehalten. Die Rührerdrehzahl beträgt 700 Umdrehungen pro Minute, die Polymerisationszeit 2 Stunden. Es wurden 14,8 g Ethylen/Propylen-Copolymer mit einer Molmasse $M_w = 134\ 000$ g/mol und eine Verteilungsbreite $M_w/M_n = 6,3$ erhalten. Der Propylengehalt beträgt 2,7 Mol%.

15 Beispiel 3

- Die Versuchsdurchführung erfolgt analog Beispiel 1. Es wird kein MAO im Reaktor vorgelegt. Die Katalysatorlösung wird durch Auflösen von 5 mg Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid in 3,6 ml Toluol und Vermischen mit 9,2 g 30%igem MAO hergestellt. Es wurden 45,7 g Polypropylen mit einer Molmasse $M_w = 42\ 000$ g/mol und einer Verteilungsbreite $M_w/M_n = 2,0$ erhalten.

Beispiel 4

- In einen 2 l-Rührreaktor wird nach der Inertisierung unter Stickstoff 1 dm³ gereinigtes n-Hexan dosiert. Nach Entgasung des Suspensionsmittels und Aufheizen des Reaktors auf die Reaktionstemperatur von 70 °C erfolgt der Polymerisationsstart durch Eindrücken der Katalysatorlösung mit Ethylen. Die Katalysatorlösung wird durch Auflösen von 2 mg Bis(trimethylsilyl)silandiyl-diindenyl-zirkoniumdichlorid in 1,7 ml Toluol und Vermischen mit 3,7 g 30%igem MAO hergestellt. Der Druck im Reaktor wird während der gesamten Polymerisationszeit auf 2 bar durch Nachdosierung des Monomeren konstant gehalten. Die Rührerdrehzahl beträgt 700 Umdrehungen pro Minute, die Polymerisationszeit 1 Stunde. Es wurden 25,4 g Polyethylen mit einer Molmasse $M_w = 445\ 000$ g/mol und eine Verteilungsbreite $M_w/M_n = 5,8$ erhalten.

35

Beispiel 5

- Die Versuchsdurchführung erfolgt analog Beispiel 1. Es wird kein MAO im Reaktor vorgelegt. Die Katalysatorlösung wird durch Auflösen von 6 mg Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid in 3,2 ml Toluol und Vermischen mit 10,5 g 30%igem MAO hergestellt. Die Reaktionszeit beträgt 2 Stunden. Es wurden 48,3 g Polypropylen mit einer Molmasse $M_w = 336\ 000$ g/mol und einer Verteilungsbreite $M_w/M_n = 2,2$ erhalten.

45 Beispiel 6

- Die Versuchsdurchführung erfolgt analog Beispiel 1. Es wird kein MAO im Reaktor vorgelegt. Die Katalysatorlösung wird durch Auflösen von 5 mg Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid in 26,2 g 30%igem MAO hergestellt. Die Reaktionszeit beträgt 2 Stunden. Es wurden 92 g Polypropylen mit einer Molmasse $M_w = 248\ 000$ g/mol und einer Verteilungsbreite $M_w/M_n = 2,0$ erhalten.

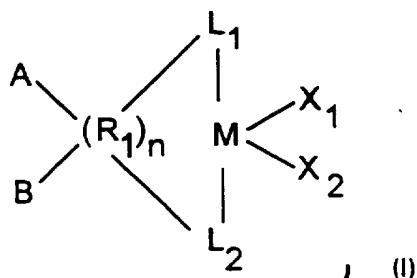
Beispiel 7

- Ein 2 l Rührreaktor wird nach dem Inertisieren bei Raumtemperatur mit 500 g flüssigem, gereinigtem Propylen gefüllt und anschließend auf 70 °C aufgeheizt. 5 mg Bis(trimethylsilyl)silandiyl-bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid werden in 2,8 ml Toluol gelöst und mit 8,7 g 30%igem MAO gemischt. Die Katalysatorlösung wird mit Ethylen in den Reaktor gedrückt. Über die Reaktionszeit von 2 Stunden wird ein

Ethylenpartialdruck von 1 bar aufrecht erhalten. Die Reaktion wird durch Flashen der Monomeren beendet. Es wurden 174,4 g eines Ethylen/Propylen-Copolymeren mit einer Molmasse $M_w = 101\,000$ g/mol und einer Verteilungsbreite $M_w/M_n = 2,7$ erhalten. Der Propylengehalt beträgt 16,6 Mol%.

5 Patentansprüche

1. Metallocen der Formel I



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

X_1 und X_2 gleich oder verschieden sind und eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenylgruppe, Wasserstoff oder ein Halogenatom bedeuten,

L_1 und L_2

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

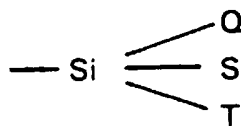
b) L_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer Cyclopentadienyl-Einheit bedeutet, welcher mit M eine Sandwichstruktur bilden kann und L_2 ein N, P oder As enthaltender Rest der Formel

$E-D<$

ist, in der D Stickstoff, Phosphor oder Arsen bedeuten und E die Bedeutung von X_1 und X_2 hat,

R Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist,

A und B gleich oder verschieden sind und Silylreste der Formel

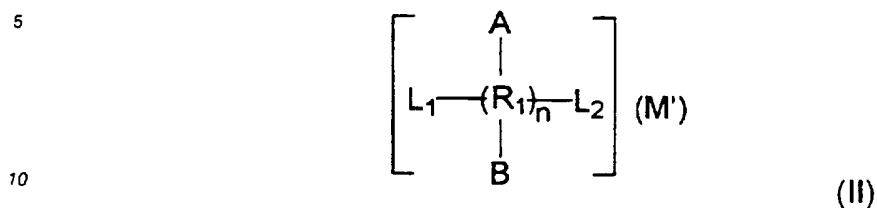


sein können, in der Q, S, T gleich oder verschieden sind und eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenylgruppe, Wasserstoff, ein Halogenatom oder weitere Silylreste bedeuten, wobei B auch die Bedeutung von X_1 oder X_2 haben kann.

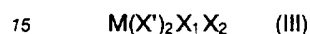
2. Metallocene gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silylreste A und/oder B Trialkylsilylreste sind.

3. Metallocene gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Liganden L_1 und/oder L_2 substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylreste sind.

4. Verfahren zur Herstellung von Metallocenen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt, wobei L_1 , L_2 , A , B , R , M , X_1 , X_2 die in Anspruch 1 angeführte Bedeutung haben, M' ein Alkalimetall und X' ein Halogenatom bedeuten.

- 20 5. Verwendung von Metallocenen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Polymerisationskatalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.
6. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatoren Metallocene gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 eingesetzt werden.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zu den Metallocenen Aluminoxane als Cokatalysatoren eingesetzt werden.

30

35

40

45

50

55