



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 24 595 T2** 2006.07.27

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 157 046 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/02** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 24 595.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/13346**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 991 815.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/048040**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **05.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.07.2006**

(30) Unionspriorität:

99204565 **28.12.1999** **EP**

(73) Patentinhaber:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

DALL'OCCO, Tiziano, I-44100 Ferrara, IT; FUSCO, Ofelia, I-44100 Ferrara, IT; GALIMBERTI, Maurizio, I-20133 Milano, IT; NIFANT'EV, Ilya E., Moscow, RU; LAISHEVTSEV, Ilya P., Lenin's Hill, Moscow, 117234, RU

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren**

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 Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren in Gegenwart eines Metallocenkatalysators. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der relevanten Metallocene und der entsprechenden Liganden, die als Zwischenprodukte bei der Synthese der Metallocenverbindungen verwendet werden können. Die Erfindung betrifft ferner Ethylenocopolymere, die mit diesen Metallocenkatalysatoren erhältlich sind.

[0002] Metallocenverbindungen mit zwei verbrückten Cyclopentadienyl- oder Indenylgruppen sind als Katalysatorkomponenten für die Homo- und Copolymerisationsreaktion von Ethylen bekannt.

[0003] Bekannt sind auch Metallocenverbindungen mit einem verbrückten Bisfluorenylligandensystem zur Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen.

[0004] So wird beispielsweise in der EP-A-0 632 066 die Verwendung von Metallocenen auf Bisfluorenylbasis zur Herstellung von elastomeren Copolymeren von Ethylen mit Propylen beschrieben.

[0005] Neuerdings sind bei der Polymerisation von α -Olefinen verwendete heterocyclische Metallocenverbindungen beschrieben worden.

[0006] So werden beispielsweise in der PCT-Anmeldung WO 98/22486 Metallocene mit einem direkt an das Metallzentralatom koordinierenden Cyclopentadienylrest, an den ein oder mehrere Ringe mit mindestens einem Heteroatom ankondensiert sind, beschrieben. Diese Metallocene werden in Kombination mit einem geeigneten Cokatalysator bei der Polymerisation von Olefinen wie Ethylen verwendet. Das erhältliche Molekulargewicht reicht jedoch für viele Verwendungszwecke immer noch nicht aus, und die Aktivität der die Metallocene enthaltenden Katalysatorsysteme läßt bei Verwendung bei der Polymerisation von Ethylen zu wünschen übrig.

[0007] Es wäre wünschenswert, Metallocenkatalysatoren aufzufinden, die Ethylenpolymere mit hohem Molekulargewicht liefern können und außerdem hohe Aktivitäten aufweisen, so daß die Menge des in dem Polymer verbleibenden Katalysators auf ein Minimum reduziert wird. Des weiteren wäre es vorteilhaft, Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen und Polyenen zu erhalten, in denen die Comonomereinheiten in der Polymerkette homogen verteilt sind.

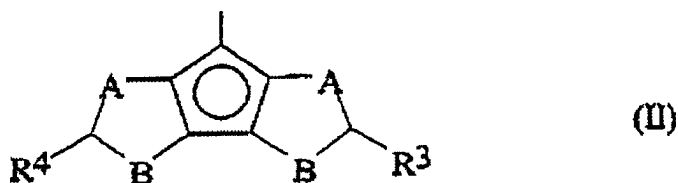
[0008] Es wurde unerwarteterweise gefunden, daß die obigen und andere Ergebnisse erzielt werden können, indem man die Ethylenpolymerisationsreaktion in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis einer Klasse von heteroatomhaltigen Metallocenverbindungen durchführt.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher nach einer ersten Ausgestaltung ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren, bei dem man Ethylen und gegebenenfalls ein oder mehrere Olefine in Gegenwart eines Katalysators, der das durch Inberührungbringen

(A) einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I):



worin SiR^1R^2 für eine die Gruppierungen L und Q verbrückende zweiwertige Gruppe steht;
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -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 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind und gegebenenfalls einen gegebenenfalls substituierten Ring mit 3 bis 8 Atomen bilden;
 Q für eine Gruppierung der Formel (II) steht:

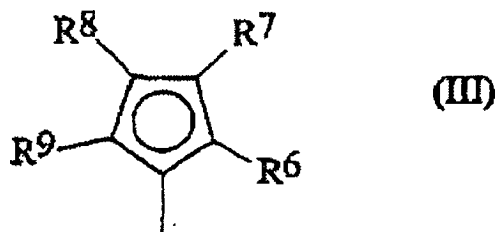


worin A und B unter Schwefel (S), Sauerstoff (O) und CR^5 ausgewählt sind, R^5 unter Wasserstoff oder einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl-, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl-, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl-, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Alkylaryl- oder $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente ent-

hält, ausgewählt ist; und die A und B enthaltenden Ringe in der zulässigen Stellung eine Doppelbindung mit aromatischem Charakter enthalten; wobei A oder B von CR⁵ verschieden ist, d.h. B für CR⁵ steht, wenn A für S oder O steht, oder A für CR⁵ steht, wenn B für S oder O steht;

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind; R³ und R⁴ vorzugsweise gleich oder verschieden sind und unter einem C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind;

L für eine Gruppierung der Formel (III) steht:



worin R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und unter C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylresten, die gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, ausgewählt sind und zwei benachbarte Reste R⁶ und R⁷ und/oder R⁸ und R⁹ einen gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Ring mit 3 bis 8 Atomen bilden können;

M für ein Atom eines Übergangsmetalls 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 unter Wasserstoff, Halogen oder einer R¹⁰-, OR¹⁰-, OSO₂CF₃-, OCOR¹⁰-, SR¹⁰-, NR¹⁰- oder PR¹⁰-Gruppe, worin R¹⁰ unter Wasserstoff oder einem C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt ist, ausgewählt ist;

p für eine ganze Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise von 1 bis 3, steht, die gleich der Oxidationsstufe des Metalls M minus 2 ist; mit

(B) einem Alumoxan und/oder einer zur Bildung eines Alkylmetallocenkatons befähigten Verbindung erhaltliche Produkt umfaßt, polymerisiert.

[0010] Das Übergangsmetall M wird vorzugsweise unter Titan, Zirkonium und Hafnium, vorzugsweise in der formalen Oxidationsstufe +4, ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt verwendet man Zirkonium. Vorzugsweise steht p für 2.

[0011] Die Substituenten X stehen vorzugsweise für Chlorid- oder Methylgruppen.

[0012] Vorzugsweise stehen die Substituenten R¹ und R² für C₁-C₂₀-Alkylgruppen wie Methylgruppen, R³ und R⁴ für gegebenenfalls Siliciumatome enthaltende C₁-C₂₀-Alkylgruppen oder C₆-C₂₀-Arylgruppen, wie Methyl-, tert.-Butyl-, Phenyl- oder Trimethylsilylgruppen, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ für C₁-C₂₀-Alkylgruppen, wie Methyl und tert.-Butyl, A für Schwefel und B für CH.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Metallocenverbindung der Formel (I):



worin R¹, R², L, Q, M, X und p die oben angegebene Bedeutung besitzen.

[0014] Beispiele für Metallocenverbindungen, die zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, sind u.a.:

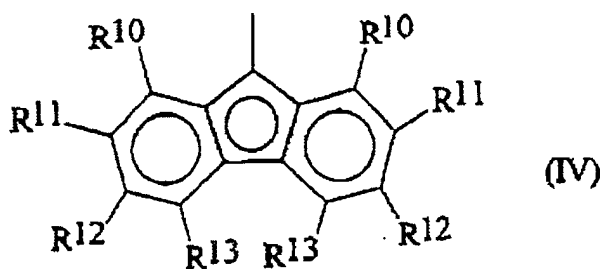
Dimethylsilandiyl(tetramethylcyclopentadienyl)-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirkonumdichlorid und -dimethyl,

Dimethylsilandiyl(tetraethylcyclopentadienyl)-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirkonumdichlorid und -dimethyl,

Dimethylsilandiyl(tetraisopropylcyclopentadienyl)-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithio-

phen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(cyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(cyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diisopropylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(cyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-di-tert.-butylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(cyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-ditrimethylsilylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(cyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(tetramethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(tetramethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diisopropylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(tetramethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diisopropylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(tetramethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-7-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(fluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 b:3,4-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl.

[0015] Besonders interessante Metallocene der Formel (I) zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind diejenigen, in denen L für eine Gruppierung der Formel (IV) steht:



worin R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem 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 Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind und gegebenenfalls zwei benachbarte Gruppen R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} einen gegebenenfalls substituierten Ring mit 3 bis 8 Atomen bilden können.

[0016] Vorzugsweise stehen R^{10} , R^{12} und R^{13} für Wasserstoff und R^{11} ist unter Wasserstoff und einer C_1 - C_{20} -Alkylgruppe ausgewählt.

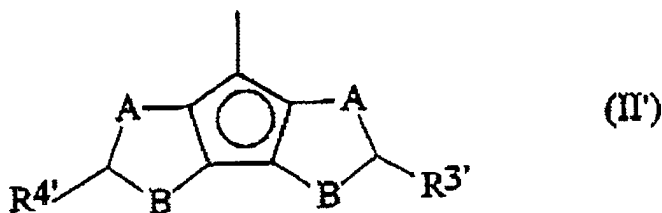
[0017] Ganz besonders bevorzugt ist R^{11} unter Wasserstoff und einem tert.-Butylrest ausgewählt.

[0018] Beispiele, die zu dieser Klasse gehören, sind u.a.:

Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(fluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(fluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-diisopropylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(fluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(2,7-dimethylfluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(2,7-diethylfluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,
 Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(2,7-diisopropylfluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl,

Dimethylsilandiyl-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)-9-(2,7-di-tert.-butylfluorenyl)zirconiumdichlorid und -dimethyl.

[0019] Andere interessante Metallocene der Formel (I) zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind diejenigen, in denen L für eine Gruppierung der Formel (II') steht:



worin A und B die oben angegebene Bedeutung besitzen und R^{3'} und R^{4'} gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind.

[0020] Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, in denen A für Schwefel steht, B für einen CH-Rest steht und R^{3'} und R^{4'} unter einer C₁-C₂₀-Alkylgruppe ausgewählt sind.

[0021] Ganz besonders bevorzugt stehen R^{3'} und R^{4'} für Methylgruppen.

[0022] Beispiele, die zu dieser Klasse gehören, sind u.a.:

Dimethylsilandiylbis-7-(2,5-dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,

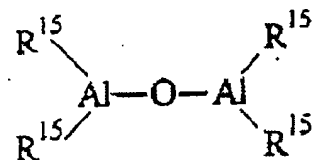
Dimethylsilandiylbis-7-(2,5-diethylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,

Dimethylsilandiylbis-7-(2,5-diisopropylcyclopentadienyl-[1,2-b:4,3-b']-dithiophen)zirconiumdichlorid und -dimethyl,

[0023] Das als Komponente (B) verwendete Alumoxan ist durch Inberührungbringen von Wasser mit einer Organoaluminiumverbindung der Formel H_jAlR¹⁵_{3-j} oder H_jAl₂R¹⁵_{6-j}, worin die Substituenten R¹⁵ gleich oder voneinander verschieden sind und für Wasserstoffatome oder C₁-C₂₀-Alkyl-, C₃-C₂₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl- oder C₇-C₂₀-Arylalkylgruppen, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine Gruppe R¹⁵ von Halogen verschieden ist, und j im Bereich von 0 bis 1 liegt und auch eine gebrochene Zahl sein kann, erhältlich. Bei dieser Umsetzung liegt das Al/Wasser-Molverhältnis vorzugsweise zwischen 1:1 und 100:1.

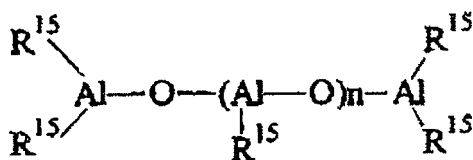
[0024] Das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Metall der Metallocenverbindung liegt zwischen etwa 10:1 und etwa 20.000:1 und besonders bevorzugt zwischen etwa 100:1 und etwa 5000:1.

[0025] Die in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendeten Alumoxane werden als lineare, verzweigte oder cyclische Verbindungen erachtet, die mindestens eine Gruppe des folgenden Typs enthalten:

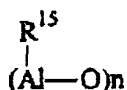


worin die Substituenten R¹⁵ gleich oder verschieden sind und oben beschrieben werden.

[0026] 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 R¹⁵ 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 R¹⁵ die oben angegebene Bedeutung besitzen, verwenden.

[0027] Als Beispiele für Alumoxane, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, seien Methylalumoxan (MAO), Tetra(isobutyl)alumoxan (TIBAO), Tetra(2,4,4-trimethylpentyl)alumoxan (TIOAO), Tetra(2,3-dimethylbutyl)alumoxan (TDMBAO) und Tetra(2,3,3-trimethylbutyl)alumoxan (TTMBAO) genannt.

[0028] Besonders interessante Cokatalysatoren sind diejenigen gemäß WO 99/21899 und PCT/EPOO/09111, worin die Alkyl- und Arylgruppen spezielle Verzweigungsmuster aufweisen.

[0029] Als Beispiele für Aluminiumverbindungen gemäß dieser PCT-Anmeldung seien genannt: Tris(2,3,3-trimethylbutyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylhexyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylbutyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylpentyl)aluminium, Tris(2,3-dimethylheptyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-ethylpentyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-ethylhexyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-ethylheptyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-propylhexyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3-methylbutyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3-methylpentyl)aluminium, Tris(2,3-diethylpentyl)aluminium, Tris(2-propyl-3-methylbutyl)aluminium, Tris(2-isopropyl-3-methylbutyl)aluminium, Tris(2-isobutyl-3-methylpentyl)aluminium, Tris(2,3,3-trimethylpentyl)aluminium, Tris(2,3,3-trimethylhexyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3,3-dimethylbutyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3,3-dimethylpentyl)aluminium, Tris(2-isopropyl-3,3-dimethylbutyl)aluminium, Tris(2-trimethylsilylpropyl)aluminium, Tris(2-methyl-3-phenylbutyl)aluminium, Tris(2-ethyl-3-phenylbutyl)aluminium, Tris(2,3-dimethyl-3-phenylbutyl)aluminium, Tris(2-phenylpropyl)aluminium, Tris[(2-(4-fluorphenyl)propyl)]aluminium, Tris[(2-(4-chlorphenyl)propyl)]aluminium, Tris[(2-(3-isopropylphenyl)propyl)]aluminium, Tris(2-phenylbutyl)aluminium, Tris(3-methyl-2-phenylbutyl)aluminium, Tris(2-phenylpentyl)aluminium, Tris[(2-pentafluorphenyl)propyl]aluminium, Tris[2,2-diphenylethyl]aluminium und Tris[2-phenyl-2-methylpropyl]aluminium sowie die entsprechenden Verbindungen, in denen eine der Hydrocarbylgruppen durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, und diejenigen Verbindungen, in denen eine oder zwei der Hydrocarbylgruppen durch eine Isobutylgruppe ersetzt sind.

[0030] Unter den obigen Aluminiumverbindungen sind Trimethylaluminium (TMA), Triisobutylaluminium (TIBAL), Tris(2,4,4-trimethylpentyl)aluminium (TIOA), Tris(2,3-dimethylbutyl)aluminium (TDMBA) und Tris(2,3,3-trimethylbutyl)aluminium (TTMBA) bevorzugt.

[0031] Das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Metall der Metallocenverbindung liegt zwischen 10:1 und 20.000:1 und besonders bevorzugt zwischen 100:1 und 5000:1.

[0032] Beispiele für zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigte Verbindungen sind u.a. Verbindungen der Formel D⁺E⁻, worin D⁺ für eine zur Abgabe eines Protons und zur irreversiblen Reaktion mit einem Substituenten X des Metallocens der Formel (I) befähigte Brönsted-Säure steht und E⁻ für ein kompatibles Anion, das die bei der Reaktion der beiden Verbindungen entstehende aktive katalytische Spezies stabilisieren kann, und so labil ist, daß es durch ein Olefinmonomer verdrängt werden kann, steht. Vorzugsweise besteht das Anion E⁻ aus einem oder mehreren Boratomen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Anion E⁻ um ein Anion der Formel BAr₄⁽⁻⁾, worin die Substituenten Ar gleich oder verschieden sein können und für Arylreste, wie Phenyl, Pentafluorphenyl, oder Bis(trifluormethyl)phenyl, stehen. Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist besonders bevorzugt. Außerdem können zweckmäßigerweise Verbindungen der Formel BAr₃ verwendet werden. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der veröffentlichten internationalen Patentanmeldung WO 92/00333 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0033] 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.

[0034] 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-A-633 272 beschrieben.

[0035] Eine andere Klasse von inerten Trägern, die zur erfindungsgemäßen Verwendung besonders gut geeignet sind, bilden die porösen Olefinprepolymere und insbesondere die porösen Propylenprepolymere gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 95/26369.

[0036] Eine weitere Klasse von inerten Trägern zur erfindungsgemäßen Verwendung bilden die porösen Magnesiumhalogenide, wie z.B. diejenigen gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 95/32995.

[0037] 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.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen kann in der Flüssigphase, gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Kohlenwasserstofflösungsmitteln, oder in der Gasphase durchgeführt werden. Das Kohlenwasserstofflösungsmittel kann entweder aromatisch, wie Toluol, oder aliphatisch, wie Propan, Hexan, Heptan, Isobutan oder Cyclohexan, sein.

[0039] Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -100°C und $+200^{\circ}\text{C}$ und insbesondere zwischen 10°C und $+90^{\circ}\text{C}$. Der Polymerisationsdruck liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 100 bar.

[0040] Je niedriger die Polymerisationstemperatur, desto höher sind die resultierenden Molekulargewichte der erhaltenen Polymere.

[0041] 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.

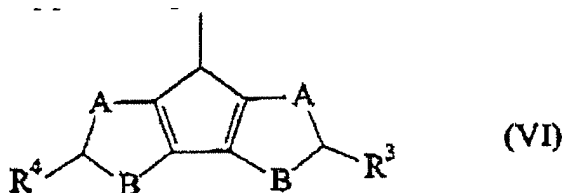
[0042] Die Komponenten des Katalysators können schon vor der Polymerisation miteinander in Berührung gebracht werden. Die Vorkontaktkonzentrationen für die Metallocenkomponente (A) liegen im allgemeinen zwischen 1 und 10^{-8} mol/l und für die Komponente (B) im allgemeinen zwischen 10 und 10^{-8} mol/l. Die Vorkontaktierung erfolgt im allgemeinen in Gegenwart eines Kohlenwasserstofflösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart von kleinen Monomermengen.

[0043] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nach einer anderen Ausgestaltung ein Verfahren zur Herstellung eines Liganden der Formel (V):

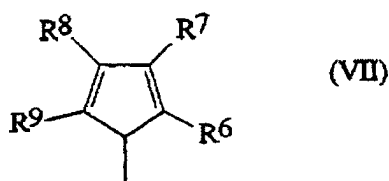


worin

Q' für eine Gruppierung der allgemeinen Formel (VI):



und deren Doppelbindungsisomere steht, worin A, B, R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen; L' für eine Gruppierung der allgemeinen Formel (VII):

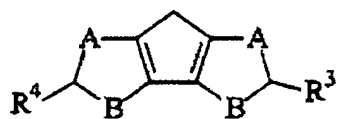


und deren Doppelbindungsisomere steht,

worin R^1 , R^2 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 die oben angegebene Bedeutung besitzen;

bei dem man:

- i) die Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einem Äquivalent einer Base aus der Gruppe bestehend aus metallischem Natrium oder Kalium, Natrium- und Kaliumhydroxid und einer Organolithiumverbindung behandelt



(VII)

worin die A und B enthaltenden Ringe in der zulässigen Stellung eine Doppelbindung mit aromatischem Charakter enthalten und A, B, R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen;

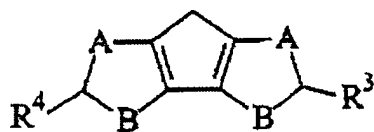
- ii) die unter i) erhaltene entsprechende anionische Verbindung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IX):



worin L' , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen und Y für ein Halogenatom aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid steht, in Berührung bringt.

[0044] Bei einem alternativen Verfahren zur Herstellung des Liganden der Formel (V) geht man so vor, daß man

- i) die Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einem Äquivalent einer Base aus der Gruppe bestehend aus metallischem Natrium oder Kalium, Natrium- und Kaliumhydroxid und einer Organolithiumverbindung behandelt



(VIII)

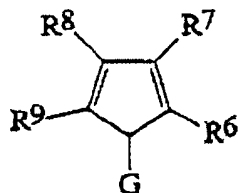
worin die A und B enthaltenden Ringe in der zulässigen Stellung eine Doppelbindung mit aromatischem Charakter enthalten und A, B, R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzen;

- ii) die unter i) erhaltene entsprechende anionische Verbindung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (X):



worin L' , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen und Y für ein Halogenatom aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid steht, in Berührung bringt;

- iii) das in Schritt ii) erhaltene Produkt mit einer Verbindung der Formel (XI)



(XI)

worin R^6 , R^7 , R^8 und R^9 die oben angegebene Bedeutung besitzen und G unter Natrium, Kalium und Lithium ausgewählt ist und vorzugsweise für Lithium steht, in Berührung bringt.

[0045] Zur Synthese des obigen verbrückten Liganden geht man vorzugsweise so vor, daß man eine Lösung einer Organolithiumverbindung in einem apolaren Lösungsmittel zu einer Lösung der Verbindungen der Formeln (VII) bzw. (IX) in einem aprotischen polaren Lösungsmittel gibt. Der verbrückte Ligand kann nach her-

kömmlichen allgemein bekannten Verfahrensweisen abgetrennt werden.

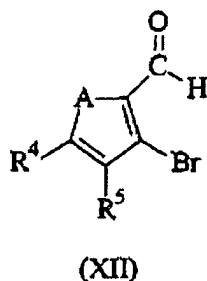
[0046] Beispiele für aprotische polare Lösungsmittel, die bei dem obigen Verfahren verwendet werden können, sind Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylether, Toluol und Dichlormethan. Als Beispiele für apolare Lösungsmittel, die für das obige Verfahren geeignet sind, seien Pentan, Hexan und Benzol genannt.

[0047] Während des gesamten Verfahrens wird die Temperatur vorzugsweise zwischen -80°C und 100°C und besonders bevorzugt zwischen -20°C und 40°C gehalten.

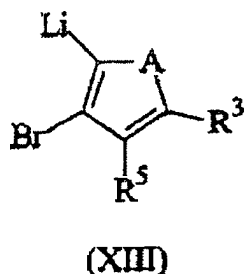
[0048] Die Verbindung der Formel (VII) ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung des Liganden der Formel (V). Wenn sowohl R^3 als auch R^4 für Wasserstoff stehen, wird die entsprechende Verbindung der Formel (VII) gemäß WO 98/22486 erhalten.

[0049] Wenn B für eine Gruppe CR^5 steht und vorzugsweise R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und unter einem 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 Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind, ist die entsprechende Verbindung der Formel (VII) nach einem Verfahren erhältlich, bei dem man:

i) eine Verbindung der Formel (XII):



worin A für Schwefel oder Sauerstoff steht, mit einer Verbindung der Formel (XIII):

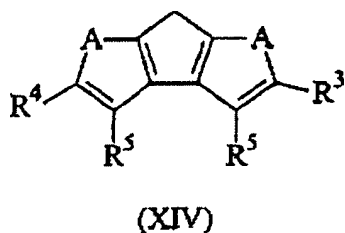


worin A für Schwefel oder Sauerstoff steht, behandelt,

ii) das so erhaltene Produkt mit einem Reduktionsmittel in Berührung bringt, wobei das Molverhältnis zwischen dem Reduktionsmittel und dem unter i) erhaltenen Produkt mindestens 1 beträgt;

iii) das unter ii) erhaltene Produkt mit einer unter einer Organolithiumverbindung, Natrium und Kalium ausgewählten Verbindung in Berührung bringt, wobei das Molverhältnis zwischen der Verbindung und dem unter ii) erhaltenen Produkt größer gleich 2 ist;

iv) das so erhaltene Produkt mit einem Mittel aus der Gruppe bestehend aus Kupferchlorid, Iod und Mg/Pd behandelt, wobei man eine Verbindung der allgemeinen Formel (XIV):

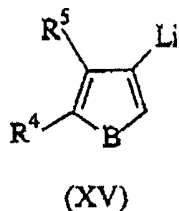


erhält.

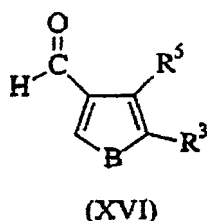
[0050] Wenn B für Schwefel oder Sauerstoff steht und A für eine Gruppe CR^5 steht und vorzugsweise R^4 und

R^3 gleich oder verschieden sind und unter einem 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 Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind, ist die entsprechende Verbindung der Formel (VI) nach einem Verfahren erhältlich, bei dem man:

i) eine Verbindung der Formel (XV):



worin B für Schwefel oder Sauerstoff steht, mit einer Verbindung der Formel (XVI):

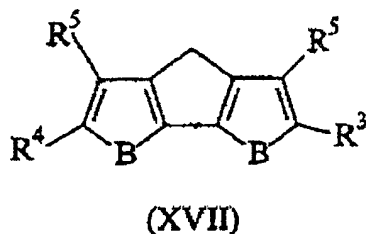


worin B für Schwefel oder Sauerstoff steht, in Berührung bringt,

ii) das so erhaltene Produkt mit einem Reduktionsmittel behandelt, wobei das Molverhältnis zwischen dem Reduktionsmittel und dem unter i) erhaltenen Produkt mindestens 1 beträgt;

iii) das so erhaltene Produkt mit einer Mischung aus einer Organolithiumverbindung und Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in Berührung bringt, wobei das Molverhältnis zwischen der Mischung und dem unter ii) erhaltenen Produkt mindestens 2 beträgt;

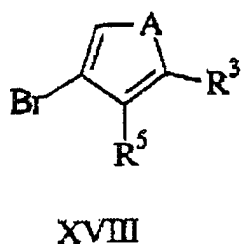
iv) das so erhaltene Produkt mit einem Mittel aus der Gruppe bestehend aus Kupferchlorid, Iod und Mg/Pd in Berührung bringt, wobei man eine Verbindung der allgemeinen Formel (XVII):



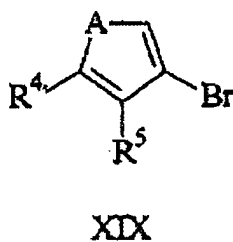
erhält.

[0051] Bei einem alternativen Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (VII), wenn A für O oder S steht und vorzugsweise R^4 und R^3 gleich oder verschieden sind und unter einem 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 Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind, geht man so vor, daß man:

i) eine äquimolare Mischung von Verbindungen der Formeln (XVIII) und (XIX):



und



worin A für Schwefel oder Sauerstoff steht, mit einer Lewis-Säure oder einer Mischung aus einer Lewis-Säure und einer Protonensäure in Berührung bringt;

ii) das so erhaltene Produkt mit CH_2O behandelt, wobei das Molverhältnis zwischen der Mischung und CH_2O im Bereich zwischen 10:1 und 1:10 liegt;

- iii) das so erhaltene Produkt mit einer unter einer Organolithiumverbindung, Natrium und Kalium ausgewählten Verbindung in Berührung bringt;
- iv) das so erhaltene Produkt mit einem Mittel aus der Gruppe bestehend aus Kupferchlorid, Iod und Mg/Pd behandelt, wobei man eine Verbindung der allgemeinen Formel (XIV) erhält.

[0052] Die bei den obigen Verfahren verwendete Lewis-Säure wird vorzugsweise unter Zinkdichlorid, Cadmi-umdichlorid, Quecksilberdichlorid, Zinntetrachlorid, Trifluorboran, Zirconiumtetrachlorid und Titan-tetrachlorid ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der Lewis-Säure um Zinkdichlorid.

[0053] Das bei den obigen Verfahren verwendete Mittel ist vorzugsweise Kupferchlorid; bei dem Reduktionsmittel handelt es sich vorzugsweise um eine $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ -Mischung; bei der oben verwendeten Organolithiumverbindung handelt es sich vorzugsweise um Butyllithium.

[0054] Verbindungen der Formel (VII) können zweckmäßigerweise als Zwischenprodukte für die Herstellung von Metallocenen der Formel (I) verwendet werden.

[0055] Eine weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Metallocens der allgemeinen Formel (I):



worin Q, L, R^1 , R^2 , M, X und p die oben angegebene Bedeutung besitzen, bei dem man:

- a) eine Verbindung der Formel (V):



worin

Q' , L' , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit einer Base in Berührung bringt, wobei das Verhältnis zwischen der Base und der Verbindung der Formel (V) mindestens 2 beträgt,

- b) das erhaltene Produkt mit einer Verbindung der Formel MX_{p+2} worin M und X die oben angegebene Bedeutung besitzen und p für eine ganze Zahl steht, die gleich der Oxidationsstufe des Metalls minus 2 ist, in Berührung bringt.

[0056] Bei der Base handelt es sich vorzugsweise um Butyllithium.

[0057] MX_{p+2} wird vorzugsweise unter ZrCl_4 , TiCl_4 , HfCl_4 und den C_1 - C_6 -Alkylanalogen davon ausgewählt. Die Umsetzung wird in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol, Tetrahydrofuran, Benzol, Diethylether, Hexan und dergleichen, bei einer Temperatur im Bereich von -78°C bis 100°C durchgeführt.

[0058] In dem Fall, daß mindestens ein Substituent X in der Metallocenverbindung der Formel (I) nicht für Halogen steht, besteht ein alternatives Herstellungsverfahren dafür darin, daß man Dihalogenderivat, d.h. den Komplex, in dem beide Substituenten X für Halogen stehen, herstellt, und dann das Halogenatom nach allgemein angewandten Verfahren durch eine entsprechende Gruppe X substituiert. 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. Allgemeine Verfahren zur Substitution von X durch andere Substituenten als Halogen, wie Schwefel, Phosphor, Sauerstoff usw., werden in Chem. Rev. 1994, 94, 1661–1717 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0059] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Ethylenhomopolymere mit bemerkenswert hohem Molekulargewicht erhältlich. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es sogar möglich, Ethylenpolymere mit einer intrinsischen Viskosität (I.V.) von bis zu 5,0 dl/g und noch höher zu erhalten.

[0060] In den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Copolymeren liegt der molare Gehalt an von Ethylen abgeleiteten Einheiten im allgemeinen über 40%, vorzugsweise zwischen 50 und 99% und ganz besonders bevorzugt zwischen 80 und 98%.

[0061] Der molare Gehalt an von alpha-Olefin abgeleiteten Einheiten liegt zwischen 0 und 60%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50% und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 20%.

[0062] Beispiele für alpha-Olefine, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als alpha-Olefine 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.

[0063] Beispiele für Cycloolefine, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Comonomere verwendet werden können, sind u.a. Cyclopenten, Cyclohexen und Norbornen.

[0064] Die erfindungsgemäßen Copolymere können auch von Polyenen abgeleitete Einheiten enthalten. Der Gehalt an von Polyenen abgeleiteten Einheiten, sofern vorhanden, liegt vorzugsweise zwischen 0 und 30 Mol-% und besonders bevorzugt zwischen 0 und 20 Mol-%.

[0065] Die Polyene, die in den erfindungsgemäßen Copolymeren als Comonomere verwendet werden können, gehören zu den folgenden Klassen:

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

[0066] Die Analyse der Verteilung der Comonomereinheiten in den erfindungsgemäßen Copolymeren wurde mittels ^{13}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:

$$\text{HHH} = T_{\beta\beta} \quad \text{EHE} = T_{\alpha\alpha} \quad \text{HHE} = T_{\beta\alpha} \quad \text{HEH} = S_{\beta\beta} \quad \text{HHE} = S_{\beta\alpha} \quad \text{EEE} = 0,5 (S_{\alpha\alpha} + 0,5 S_{\alpha\beta})$$

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. Carman, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, Macromolecules, 10, 537 (1977). Die Summe der Triaden wird auf 100 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.

[0067] Die Zahl der 1-Hexen-Sequenzen ist im allgemeinen eine Funktion der Menge der in der Kette vorliegenden 1-Hexeneinheiten.

[0068] Die Tabellen 2 und 3 beziehen sich auf mit einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Ethylen/1-Hexen-Copolymere.

[0069] Insbesondere sind in Tabelle 3 die Verhältnisse $\text{EHE}/(\text{EHE} + \text{HHE} + \text{HHH})$ als Funktion des Molprozentanteils von 1-Hexen in der Kette für mit einem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart der oben angegebenen Metallocenverbindungen erhaltene Ethylen/1-Hexen-Copolymere angegeben.

[0070] Im Fall von Ethylen/1-Hexen wird das Reaktivitätsverhältnis r_1 und das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse $r_1 \cdot r_2$ gemäß J. Uozomi, K. Soga, Mak. Chemie, 193, 823, (1992), nach der folgenden Formel berechnet:

$$r_1 = 2[\text{EE}]/[\text{EH}]X$$

$$r_1 \cdot r_2 = 4[\text{EE}] \cdot [\text{HH}]/[\text{EH}]^2,$$

worin X = Monomeren-Molverhältnis $[\text{E}]/[\text{H}]$ im Polymerisationsbad.

[0071] Das erfindungsgemäße Verfahren kann für die Polymerisation von Ethylen mit alpha-Olefinen, wie 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, auch in der Gasphase durchgeführt werden.

[0072] Besonders gute Ergebnisse erhält man in der Gasphase bei der Polymerisation von Ethylen mit 1-Octen.

[0073] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch als letzter Schritt eines Mehrschrittverfahrens gemäß EP

720629 und EP 742801 verwendet werden. Hierbei imprägniert man ein vorher mit einem anderen Katalysatorsystem hergestelltes Polymer mit dem hier beschriebenen Polymerisationskatalysatorsystem und polymerisiert dann Ethylen und ein oder mehrere Olefine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Das Polymer aus den ersten Schritten macht 10 bis 70% des gesamten bei dem Mehrschrittverfahren erhaltenen Polymers aus, vorzugsweise 10 bis 60% und besonders bevorzugt 20 bis 50%.

[0074] Die Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß obiger Definition eignen sich besonders gut zur Verwendung bei der Herstellung von Copolymeren von Ethylen mit Propylen und gegebenenfalls einem Polyen.

[0075] Der molare Gehalt der von Ethylen abgeleiteten Einheiten liegt vorzugsweise zwischen etwa 50 und 85% und besonders bevorzugt zwischen etwa 60 und 80%.

[0076] Der molare Gehalt der von alpha-Olefin abgeleiteten Einheiten liegt vorzugsweise zwischen etwa 15 und 50% und besonders bevorzugt zwischen etwa 20 und 40%.

[0077] Der molare Gehalt der von Polyen abgeleiteten Einheiten liegt vorzugsweise zwischen etwa 0,1 und 4% und besonders bevorzugt zwischen etwa 0,1 und 3%.

[0078] Die Polyene, die in den erfindungsgemäßen Copolymeren als Comonomere verwendet werden können, gehören zu den folgenden Klassen:

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

[0079] Ein bevorzugtes Polyen zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Copolymeren ist 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB).

[0080] Beispiele für Cycloolefine, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Comonomere verwendet werden können, sind u.a. Cyclopenten, Cyclohexen und Norbornen.

[0081] Die erfindungsgemäßen Copolymere können auch von Polyenen abgeleitete Einheiten enthalten. Der Gehalt an von Polyenen abgeleiteten Einheiten, sofern vorhanden, liegt vorzugsweise zwischen 0 und 4% und besonders bevorzugt zwischen 0 und 3%.

[0082] 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.

[0083] Eine besonders interessante Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht aus Copolymeren von Ethylen mit Propylen, 1-Hexen oder höheren alpha-Olefinen.

[0084] Die Analyse der Verteilung der Comonomereinheiten in den erfindungsgemäßen Copolymeren wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Zuordnungen wurden gemäß M. Kagugo et al., „Macromolecules, 15, 1150–1152 (1982), vorgenommen. Im Fall von Ethylen/Propylen wird die Triadenverteilung mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnet:

$$\text{EPE} = T_{\delta\delta} \text{ PPE} = T_{\delta\beta} \text{ PPP} = T_{\beta\beta} \text{ PPE} = S_{\alpha\delta} \text{ PEP} = S_{\beta\beta} \text{ EEE} = 0,5 (S_{\delta\delta} + 0,5 S_{\gamma\delta})$$

worin EPE, PPE, PPP, PEE, PEP und EEE die Sequenzen Ethylen/Propylen/Ethylen, Propylen/Propylen/Ethylen, Propylen/Propylen/Propylen, Propylen/Ethylen/Ethylen, Propylen/Ethylen/Propylen bzw. Ethylen/Ethylen/Ethylen im Copolymer bedeuten. Die Summe der Triaden wird auf 100 normalisiert. Im Fall von Terpolymeren wird die molare Zusammensetzung aus ^1H -NMR-Spektren berechnet. EPE-, PPE-, PPP-, PEE-, PEP- und EEE-Triaden werden wie oben für die Copolymere beschrieben unter Vernachlässigung der Gegenwart des Termonomers aus ^{13}C -NMR-Spektren berechnet. Je höher die Zahl isolierter Propyleneinheiten in der Polymerkette, desto näher liegen die Werte des Verhältnisses $\text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP})$ an eins. Es ist im allgemeinen eine Funktion der Menge der in der Kette vorliegenden Propyleneinheiten.

[0085] Die Tabellen 4 und 5 beziehen sich auf mit einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Ethylen-

len/Propylen-Copolymere.

[0086] Insbesondere genügen der prozentuale molare Gehalt von Propylen in dem erfindungsgemäßen Copolymer (%P) und das Verhältnis EPE/(EPE + PPE + PPP) der folgenden Beziehung:

$$0,01\%P + \text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP}) \geq 1$$

vorzugsweise:

$$0,008\%p + \text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP}) \geq 1$$

besonders bevorzugt:

$$0,006\%P + \text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP}) \geq 1$$

[0087] Insbesondere sind in Tabelle 5 die Verhältnisse EPE/(EPE + PPE + PPP) als Funktion des Molprozentanteils von Propylen in der Kette für mit einem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart der oben angegebenen Metallocenverbindungen erhaltene Ethylen/Propylen-Copolymere angegeben.

[0088] In den mit einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Copolymeren scheint das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse $r_1 \cdot r_2$, worin r_1 das Reaktivitätsverhältnis von Propylen und r_2 das Reaktivitätsverhältnis von Ethylen ist, das nach der folgenden Formel berechnet wird:

$$r_1 \cdot r_2 = 1 + f(\chi + 1) - (f + 1) \cdot (\chi + 1)^{1/2}$$

worin

f = Verhältnis zwischen Molen Ethyleneinheiten und Molen Propyleneinheiten in dem Copolymer und

$$\chi = (\text{PPP} + \text{PPE})/\text{EPE}$$

extrem klein zu sein. Insbesondere ist es im allgemeinen kleiner als 0,2, vorzugsweise kleiner als 0,1 und besonders bevorzugt kleiner als 0,08.

[0089] Die Propyleneinheiten in dem erfindungsgemäß erhaltenen Copolymer scheinen hoch regioregulär zu sein. Gemäß ^{13}C -NMR-Analyse sind sogar keine Signale für $(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen mit geradzahligem n detektierbar. Vorzugsweise ist weniger als 1% der CH_2 -Gruppen in $(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen mit geradzahligem n enthalten.

[0090] 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 4,0 dl/g und noch höher erreichen.

[0091] Das Molekulargewicht der Polymere kann auch durch Variation der Art oder Konzentration der Katalysatorkomponenten oder durch Verwendung von Molekulargewichtsreglern, wie beispielsweise Wasserstoff, modifiziert werden.

[0092] Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich im allgemeinen durch eine enge Molekulargewichtsverteilung aus. Die Molekulargewichtsverteilung wird durch das Verhältnis M_w/M_n repräsentiert, das für die erfindungsgemäßen Polymere bei Verwendung des Metallocens in Form eines reinen Isomers im allgemeinen unter 4, vorzugsweise unter 3,5 und besonders bevorzugt unter 3 liegt.

[0093] 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.

[0094] Die erfindungsgemäßen Polymere sind im allgemeinen in gängigen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Chloroform, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol, löslich.

[0095] Ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elastomeres Copolymer, das dadurch erhältlich ist, daß man ein erfindungsgemäßes Copolymer einem Vulkanisationsverfahren unterwirft.

[0096] Die erfindungsgemäßen Copolymere können nach bekannten Techniken und Verfahren für die EPR- und EPDM-Kautschuke vulkanisiert werden, wobei man beispielsweise in Gegenwart von Peroxiden oder Schwefel arbeitet. Man erhält Kautschuke mit wertvollen elastomeren Eigenschaften.

[0097] Noch ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus dem obigen elastomeren Copolymer erhaltener Formkörper.

[0098] Die aus den erfindungsgemäßen Copolymeren erhaltenen Kautschuke können durch herkömmliche Thermoplastmaterialverarbeitung, wie Abformen, Extrusion, Spritzguß usw., in Formkörper umgewandelt werden. Die relativen Formkörper zeichnen sich durch interessante elastomere Eigenschaften aus und finden bei allen typischen Anwendungen von Elastomeren auf Basis von Ethylen, wie EPR und EPDM, Verwendung.

[0099] Insbesondere können aus den erfindungsgemäßen Copolymeren mit hohem Gehalt an Ethyleneinheiten erhaltene Produkte vorteilhafterweise als Draht- und Kabelbeschichtungen verwendet werden.

[0100] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung und sollen den Schutzbereich und Grundgedanken der Erfindung nicht einschränken.

BEISPIELE

Allgemeine Vorschriften und Charakterisierungen:

[0101] Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

THF	= Tetrahydrofuran
Et ₂ O	= Ethylether
NaOEt	= Natriumethoxid
^t BuOK	= Kalium-tert.-butoxid
DMSO	= Dimethylsulfoxid
DMF	= N,N-Dimethylformamid
BuLi	= Butyllithium

[0102] Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff nach herkömmlichen Schlenktechniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden über blauem Natriumbenzophenonketyl (Et₂O), CaH₂ (CH₂Cl₂) bzw. AlIBu₃ (Kohlenwasserstoffe) destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. BuLi (Aldrich) wurde in Lieferform verwendet.

[0103] Die ¹H-NMR-Analysen der Metallocene wurden auf einem Spektrometer der Bauart VXR-400 von Varian durchgeführt (CD₂Cl₂, bezogen auf das mittlere Signal des Triplets von restlichem CHDCl₂ bei 5,35 ppm). Alle NMR-Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über P₂O₅ getrocknet und destilliert. Die Proben wurden unter Stickstoff nach standardmäßigen Inertatmosphärentechniken hergestellt.

[0104] Die ¹³C-NMR- und ¹H-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 und wurden bei 120°C analysiert. Die Pulverpolymerproben wurden in einer Konzentration von 8% (Gew./Vol.) in 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan (C₂D₂Cl₄) gelöst. Mit einem 75°-Puls und 15 Sekunden Wartezeit zwischen Pulsen wurden etwa 13.000 Transienten aufgenommen.

Intrinsische Viskosität

[0105] Die Messung erfolgte in Tetrahydronaphthalin-Lösung (THN-Lösung), die durch Lösen des Polymers bei 135°C über einen Zeitraum von 1 Stunde erhalten worden war.

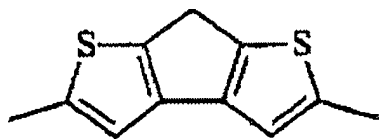
[0106] Die Schmelzpunkte der Polymere (T_m) wurden mittels Differentialkalorimetrie (D.S.C.) auf einem DSC-Instrument von Mettler folgendermaßen gemessen. Etwa 10 mg einer aus der Polymerisation erhaltenen Probe wurden auf -25°C abgekühlt und danach mit einer Scanrate von 20°C/Minute auf 200°C erhitzt. Die Probe wurde 5 Minuten bei 200°C gehalten und danach mit einer Scanrate von 20°C/Minute auf 0°C abgekühlt. Nach 5 Minuten Stehen bei 0°C wurde die Probe mit einer Rate von 10°C/min auf 200°C erhitzt. Bei diesem zweiten Erhitzen wurde die Peaktemperatur als Schmelztemperatur (T_m) und die Fläche als Gesamtschmelzenthalpie (ΔH_f) genommen.

Größenausschlußchromatographie

[0107] Die Analyse wurde auf einem Instrument „WATERS 200“ GPC in 1,2-Dichlorbenzol (mit 0,1 Gew.-% BHT stabilisiert) bei 135°C durchgeführt.

HERSTELLUNG DES LIGANDENVORLÄUFERS

Synthese von 2,5-Dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:3,4-b']dithiophen



Herstellung von 2-Methyl-4-thiophenaldehyd

[0108] 44,26 g 2-Methyl-4-bromthiophen (0,25 mol) wurden in 300 ml Ether gelöst und bei -70°C tropfenweise mit 164 ml 1,6 M BuLi (0,26 mol) behandelt. Die erhaltene Lösung wurde 30 min bei -60 bis -70°C gerührt und dann mit 27,4 g Dimethylformamid (0,37 mol) in 100 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen und dann mit 10%igem wäßrigem NH_4Cl neutralisiert, mit 10%iger H_3PO_4 gewaschen und schließlich mit Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wurde gesammelt, eingedampft und bei $110^{\circ}\text{C}/10$ mmHg destilliert. Ausbeute 22,3 g (71%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert.

Herstellung von Bis(2-methyl-4-thienyl)methan

[0109] 31,3 g 2-Methyl-4-bromthiophen (0,177 mol) wurden in 150 ml Ether gelöst und bei -70°C tropfenweise mit 113 ml 1,6 M BuLi (0,18 mol) behandelt. Die erhaltene Lösung wurde 30 min bei -60 bis -70°C gerührt und dann mit 22,3 g 2-Methyl-4-thiophenaldehyd (0,177 mol) in 100 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen, dann mit 10%igem wäßrigem NH_4Cl neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde gesammelt und eingedampft. Eine Suspension von 10 g LiAlH_4 (0,266 mol) in 100 ml Ether wurde tropfenweise mit einer Lösung von 35,5 g AlCl_3 (0,266 mol) in 100 ml Ether behandelt. Die erhaltene Mischung wurde mit einer Lösung der bei der obigen Umsetzung erhaltenen Verbindung in 100 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde noch 1 h am Rückfluß erhitzt, auf RT abgekühlt und mit 100 ml Essigsäureethylester behandelt. Dann wurde die Mischung mit 300 ml H_2O und 300 ml Ether behandelt. Die organische Phase wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 90 – $110/0,5$ mmHg destilliert. Ausbeute: 23,2 g (60%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert.

Herstellung von 2,5-Dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:3,4-b']dithiophen

[0110] 1,04 g Bis (5-methyl-3-thienyl)methan (5 mmol) wurden in 30 ml Ether gelöst und bei -70°C mit 9 ml 1,6 M BuLi (15 mmol) und 1,74 g TMEDA (15 mmol) behandelt. Die erhaltene Mischung wurde auf RT kommen gelassen, 1 h gerührt und dann auf -70°C abgekühlt und mit 2,7 g CuCl_2 (20 mmol) behandelt. Die erhaltene Mischung wurde auf RT kommen gelassen und mit 30 ml Wasser behandelt. Die organische Phase wurde gesammelt und durch eine Kieselgelsäule geschickt. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft, was 0,34 g des Produkts ergab (34%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert.

HERSTELLUNG DER VERBRÜCKTEN LIGANDEN

Beispiel 1

Synthese von (2,5-Dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl)(9H-9-fluorenyl)dimethylsilan

[0111] Eine Lösung von 1,03 g (5 mmol) 2,5-Dimethylcyclopentadienyl-[1,2-b:3,4-b']dithiophen in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,13 ml 1,6 M BuLi (5 mmol) behandelt. Die erhaltene Mischung wurde noch 30 min bei 0°C gerührt, wieder auf -70°C abgekühlt und dann mit 1,29 g (5 mmol) Dimethyl(9H-9-fluorenyl)chlorsilan in 10 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen und dann mit gesättigter wäßriger NH_4Cl -Lösung behandelt. Die organische Phase wurde isoliert und vom Lösungsmittel befreit, wonach der Rückstand aus Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute 1,28 g (60%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert.

Beispiel 2

Synthese von [2,7-Di(tert.-butyl)-9H-9-fluorenyl](2,5-dimethyl-7H-thieno[3'2':3,4]cyclopenta[b]thiophen-7-yl)dimethylsilan

[0112] Eine Lösung von 1,03 g (5 mmol) 2,5-Dimethylcyclopentadien-[1,2-b:3,4-b']dithiophen in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,13 ml 1,6 M BuLi (5 mmol) behandelt. Die erhaltene Mischung wurde noch 30 min bei 0°C gerührt, wieder auf -70°C abgekühlt und dann mit 1,86 g (5 mmol) Dimethyl(2,7-di-tert.-butyl)-9H-9-fluorenylchorsilan in 10 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen und dann mit gesättigter wäßriger NH_4Cl -Lösung behandelt. Die organische Phase wurde isoliert und vom Lösungsmittel befreit, wonach der Rückstand aus Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute 1,44 g (58%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert.

Beispiel 3

Synthese von Di(2,5-dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl)dimethylsilan

[0113] Eine Lösung von 1,03 g (5 mmol) 2,5-Dimethylcyclopentadien-[1,2-b:3,4-b']dithiophen in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,13 ml 1,6 M BuLi (5 mmol) behandelt. Die erhaltene Mischung wurde noch 30 min bei 0°C gerührt, wieder auf -70°C abgekühlt und dann mit 0,32 g (2,5 mmol) Dimethyldichlorsilan in 10 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen und dann mit gesättigter wäßriger NH_4Cl -Lösung behandelt. Die organische Phase wurde isoliert und vom Lösungsmittel befreit, wonach der Rückstand aus Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute 1,66 g (71%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert.

Beispiel 4

Synthese von 2,5-Dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl(dimethyl)(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadienyl)silan

[0114] Eine Lösung von 1,03 g (5 mmol) 2,5-Dimethylcyclopentadien-[1,2-b:3,4-b']dithiophen in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,13 ml 1,6 M BuLi (5 mmol) behandelt. Die erhaltene Mischung wurde noch 30 min bei 0°C gerührt, wieder auf -70°C abgekühlt und dann mit 1,07 g (5 mmol) (2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-cyclopentadienyl)dimethylchorsilan in 10 ml Ether behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen, wobei das Produkt auszufallen begann. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,84 g (50%). Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert.

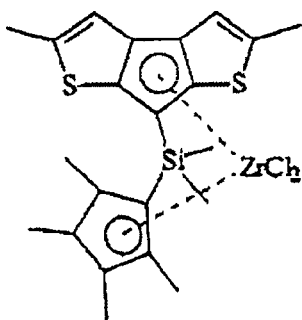
HERSTELLUNG DER METALLOCENE

Herstellung von Dimethylsilandiylbis(fluorenyl)zirconiumdichlorid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2]$

[0115] Durchführung wie auf Seite 7 der EP-A-0 632 066 beschrieben.

Herstellung von

2,5-Dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl(dimethyl)(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadienyl)silandichlorozirconium $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(7\text{-MeTh}_2\text{-Cp})\text{ZrCl}_2]$

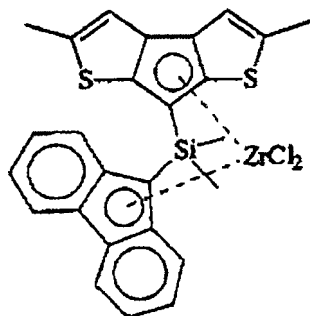


[0116] Eine Suspension von 0,8 g (2,1 mmol) 2,5-Dimethyl-7Hthieno[3',2':3,4]cyclopenta[b]thiophen-7-yl(dimethyl)(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadienyl)silan in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 2,6 ml (4,2 mmol)

1,6 M BuLi behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen, wobei das gelbliche Dilithiumsalz ausfiel. Das Salz wurde zweimal mit Ether gewaschen und dann bei -50°C mit einer Suspension von 0,48 g (2,1 mmol) ZrCl_4 in 20 ml Ether behandelt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h am Rückfluß gerührt, wonach der gelbe Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und dann aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wurde. Ausbeute 1,02 g (90%).

[0117] Die Titelverbindung wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert.

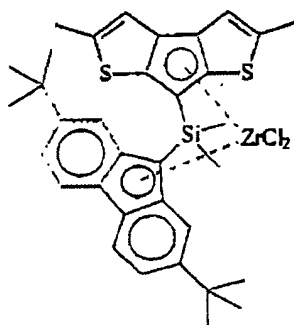
Herstellung von 2,5-Dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl)(9H-9-fluorenyl)dimethylsilyldichlorozirconium $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(7\text{-MeTh}_2\text{-Cp})\text{ZrCl}_2]$



[0118] Eine Suspension von 1,28 g (3,0 mmol) (2,5-Dimethyl-7H-thieno[3'2':3,4]cyclopenta[b]thiophen-7-yl)(9H-9-fluorenyl)dimethylsilan in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,75 ml (6,0 mmol) 1,6 M BuLi behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen, wobei das gelbliche Dilithiumsalz ausfiel. Das Salz wurde zweimal mit Ether gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Salz wurde bei -70°C in CH_2Cl_2 suspendiert und dann bei der gleichen Temperatur mit 0,7 g (3 mmol) ZrCl_4 behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT kommen gelassen und dann 1 h am Rückfluß gerührt. Der rote kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,31 g (90%).

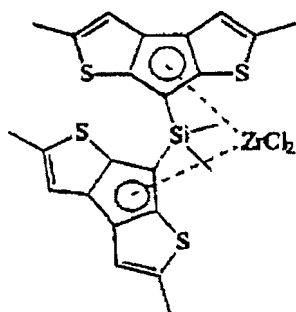
Herstellung von

(2,5-Dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl)(2,7-di(tert.-butyl)-9H-9-fluorenyl)dimethylsilyldichlorozirconium $[\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-tBu}_2\text{Flu})(7\text{-MeTh}_2\text{-Cp})\text{ZrCl}_2]$



[0119] Eine Suspension von 1,41 g (3,0 mmol) [2,7-Di(tert.-butyl)-9H-9-fluorenyl](2,5-dimethyl-7H-thieno[3'2':3,4]cyclopenta[b]thiophen-7-yl)(9H-9-fluorenyl)dimethylsilan in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,75 ml (6,0 mmol) 1,6 M BuLi behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen, wobei das gelbliche Dilithiumsalz ausfiel. Das Salz wurde zweimal mit Ether gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Salz wurde bei -70°C in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und dann bei der gleichen Temperatur mit 0,7 g (3 mmol) ZrCl_4 behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT kommen gelassen und dann 1 h am Rückfluß gerührt. Der rote kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,76 g (90%). Die gewünschte Verbindung wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Herstellung von Di(2,5-dimethyl-7H-thieno[1,2-b:4,3-b']cyclopenta[b]thiophen-7-yl)dimethylsilyldichlorozirconium $[\text{Me}_2\text{Si}(7\text{-MeTh}_2\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2]$



[0120] Eine Suspension von 1,41 g (3,0 mmol) (2,5-Dimethyl-7Hthieno[3'2':3,4]cyclopenta[b]thiophen-7-yl)dimethylsilan in 20 ml Ether wurde bei -70°C mit 3,75 ml (6,0 mmol) 1,6 M BuLi behandelt. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen und dann bei der gleichen Temperatur mit 0,7 g (3 mmol) ZrCl_4 behandelt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h am Rückfluß gerührt. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,47 g (80%). Die gewünschte Verbindung wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt.

POLYMERISATION

Methylalumoxan (MAO)

[0121] 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-trimethylpentyl)aluminium (TIOA)

[0122] Eine im Handel (von Witco) erhältliche Probe wurde in dem angegebenen Lösungsmittel zu einer 1 M Lösung verdünnt.

Herstellung von TIOAO

[0123] 5 ml Toluol und 3,15 mmol (3,45 ml) TIOA-Lösung (1 M in Hexan) werden in ein Schlenkrohr eingetragen. Nach Zugabe von 1,75 mmol (31,5 μl) H_2O wird die erhaltene Lösung 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Polymerisationsbeispiele 1 bis 3

Ethylenpolymerisation in einem Glasautoklaven

[0124] Die Ethylenpolymerisation unter Standardbedingungen wurde in einem 200-ml-Glasautoklaven mit Magnetrührer, Temperaturanzeigeeinrichtung und Ethylenzufuhrleitung durchgeführt. Er wurde gereinigt und bei 35°C mit Ethylen gespült. Bei Raumtemperatur wurden 140 ml Heptan eingetragen. Das Katalysatorsystem wurde separat in 10 ml Heptan hergestellt, indem nacheinander das Aluminiumalkyl, MAO oder TIOA/Wasser ($\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 2,1$), und nach 5 Minuten Rühren das Metallocen in der kleinstmöglichen Menge Toluol gelöst eingetragen wurden. Nach 5 Minuten Rühren wurde die Lösung unter Ethylenstrom in den Autoklaven eingetragen. Der Reaktor wurde geschlossen, die Temperatur auf 80°C erhöht und der Reaktor bis zu einem Druck von 5,0 bar-g mit Ethylen beaufschlagt. Der Gesamtdruck wurde durch Zufuhr von Ethylen konstant gehalten. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit wurde die Polymerisation durch Abkühlen, Entgasen des Reaktors und Eintragen von 1 ml Ethanol beendet. Das Produkt wurde mit saurem Methanol und dann mit Methanol gewaschen und schließlich im Ofen bei 60°C unter Vakuum getrocknet.

[0125] Die Polymerisationsbedingungen und die Charakterisierungsdaten des erhaltenen Polymers sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiel 4

[0126] Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift gemäß den Beispielen 1–3 verfahren, jedoch mit den Abwandlungen, daß die Polymerisation in 100 ml Hexan anstelle von Heptan durchgeführt wurde, der Gesamtdruck (Ptot) 4,6 bar-g anstelle von 9,0 bar-g betrug und der Ethylenruck P_{pC_2} 4,2 bar anstelle von 5,0 bar betrug.

[0127] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Charakterisierungsdaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiel 5 (zum Vergleich)

[0128] Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift gemäß den Beispielen 1–3 verfahren, jedoch mit der Abwandlung, daß das Metallocen Dimethylsilandiylbis(fluorenyl)zirconiumdichlorid verwendet wurde.

[0129] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiele 6 bis 9

Ethylen/1-Hexen-Copolymerisation

[0130] Ein 260-ml-Glasautoklav mit Magnetührer, Temperaturanzeigeeinrichtung und Ethylenzufuhrleitung wurde gereinigt und bei 35°C mit Ethylen gespült. Bei Raumtemperatur wurde 1-Hexen in der in Tabelle 2 angegebenen Menge eingetragen und mit Heptan auf ein Volumen von 140 ml ergänzt. Das Katalysatorsystem wurde separat in 10 ml Heptan hergestellt, indem nacheinander das MAO (0,33 mmol) und das Metallocen in 3 ml Toluol gelöst eingetragen wurden. Nach 5 Minuten Rühren wurde die Lösung unter Ethylenstrom in den Autoklaven eingetragen. Der Reaktor wurde geschlossen, die Temperatur auf 70°C erhöht und der Reaktor bis zu einem Druck von 4,5 bar mit Ethylen beaufschlagt. Der Gesamtdruck wurde durch Zufuhr von Ethylen konstant gehalten. Nach 10 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.

[0131] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Daten sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiel 10 (zum Vergleich)

[0132] Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift gemäß den Beispielen 6–9 verfahren, jedoch mit der Abwandlung, daß die Polymerisation mit dem Metallocen Dimethylsilandiylbis(fluorenyl)zirconiumdichlorid durchgeführt wurde.

[0133] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Daten sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiele 11 bis 14

Ethylen/Propylen-Copolymerisation

[0134] Die Polymerisationen wurden bei 50°C in einem 250-mL-Glasreaktor mit mechanischem Rührer, Thermometer und Monomerzufuhrrohr durchgeführt. In den mit Stickstoff gespülten, in einem Temperaturbad gehaltenen Reaktor wurden 100 mL Toluol und die wie oben beschrieben frisch hergestellte TIOAO-Lösung (3,45 mmol Aluminium) eingetragen. Bei der Polymerisationstemperatur wurde eine Ethylen/Propylen-Gasmischung (60 Gew.-% Ethylen) zugeführt und mit einem Strom von 1,5 L/min und einem Druck von 1,1 atm kontinuierlich ausgetragen. Nach 2 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von 3,45 µmol Katalysator in 5 mL Toluol gelöst in Gegenwart von 34 µmol TIOA gestartet. Während der Polymerisation wurde die Temperatur innerhalb von ±0,2°C gehalten. Nach 15 min wurde die Polymerisation durch Zugabe von 1 mL Methanol beendet und das Copolymer durch Ausfällen in Methanol/HCl gewonnen, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und schließlich bei 50°C unter vermindertem Druck getrocknet.

[0135] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Daten sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiele 15 bis 18

Ethylen/Propylen/ENB-Terpolymerisation

[0136] Die Polymerisationen wurden bei 50°C in einem 250-mL-Glasreaktor mit mechanischem Rührer, Thermometer und Monomerzufuhrrohr durchgeführt. In den mit Stickstoff gespülten, in einem Temperaturlbad gehaltenen Reaktor wurden 100 mL Toluol, 2 mL ENB und 1,2 mL MAO-Lösung (2,0 mmol Aluminium) eingetragen. Bei der Polymerisationstemperatur wurde eine Ethylen/Propylen-Gasmischung (60 Gew.-% Ethen) zugeführt und mit einem Strom von 1,5 L/min und einem Druck von 1,1 atm zugeführt. Nach 2 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von 2,0 µmol Katalysator in 5 mL Toluol gelöst in Gegenwart von 20 µmol MAO gestartet. Während der Polymerisation wurde die Temperatur innerhalb von ±0,2°C gehalten. Nach 15 min wurde die Polymerisation durch Zugabe von 1 mL Methanol beendet und das Copolymer durch Ausfällen in Methanol/HCl gewonnen, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und schließlich bei 50°C unter vermindertem Druck getrocknet.

[0137] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Daten sind in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiele 19 und 20

Ethylen/1-Octen-Gasphasenpolymerisation

[0138] In einen 4,2-L-Reaktor wurden über ein Loch im Reaktordeckel unter Propanatmosphäre (Druck = 1 bar) bei Raumtemperatur ohne Rühren 100 g eines Polypropylens mit I.V. = 1,49 (dL/g), einer Schüttdichte von 0,363 (g/cm³) und einer Quecksilberporosität von 0,375 cm³/g eingetragen. Nach Zugabe von 250 g Propan wurde die Temperatur auf 40°C gebracht. Unterdeessen wurden 20 mg Metallocen, TIOA und MAO (Al/Zr = 200 mol/mol; MAO/TIOA: 1:5) in einer solchen Menge Toluol gelöst, daß sich ein Gesamtvolumen von 10 ml ergab, und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Katalysatorlösung mit Hilfe von leichtem Stickstoffüberdruck in den Reaktor injiziert. Die Suspension im Reaktor wurde 10 Minuten bei 40°C gerührt. Dann wurden die im Reaktor vorliegenden Flüssigkeiten abgeflasht. Der Reaktor wurde mit 25 g Ethylen und 4,20 g 1-Octen beschickt, während die Temperatur auf 75°C gebracht wurde. Der Enddruck betrug 6 bar ü. Während der Polymerisationsreaktion wurde der Druck durch kontinuierliche Zufuhr von Ethylen konstant gehalten. Während der Polymerisationsreaktion wurde eine 50 Vol.-%ige Lösung von 1-Octen in Pentan kontinuierlich zugetropft. Nach dem in Tabelle 8 angegebenen Zeitraum wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der Monomere beendet. Das Polymer wurde gesammelt und in 800 mL Methanol gegeben, dann abfiltriert und unter Vakuum zwei Stunden bei 60°C getrocknet.

[0139] Die Polymerisationsbedingungen und die das erhaltene Polymer betreffenden Daten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Polymerisationsbeispiel 21

Herstellung i-PP/EPM-Reaktorblend mit Me₂Si(Me₄Cp)(7-MeTh₂-Cp), Gasphasenverfahren (i-PP-Träger, 50°C, Propan)

[0140] In einem 4,25-L-Edelstahlrührreaktor wurden bei 30°C unter Propanatmosphäre 99,6 g i-PP-Träger (Eigenschaften in nachstehender Tabelle A beschrieben), 300 g Propan und dann mit Hilfe von Stickstoffüberdruck 1 mL einer 1-molaren Hexanlösung von Al(Isooctyl)₃ und nach 5 Minuten die Katalysator/Cokatalysator-Mischung eingetragen. Zur Herstellung der Katalysator/Cokatalysator-Mischung wird der Katalysator mit MAO (Witco, Toluollösung, 100 g/L, in Lieferform verwendet) gelöst und dann mit TIBA-Lösung in Hexan versetzt. Bei dem Polymerisationsversuch wurden folgende Mengen verwendet: 8 mg Katalysator, 0,86 mL der Toluollösung von MAO mit einer Konzentration von 100 g/L (1,47 mmol Al) und 2,94 mL 1-molare Lösung von Al(Isooctyl)₃ in Hexan (2,94 mmol Al). Die Lösung wird dann mit Hexan auf 12 mL verdünnt und vor dem Einspritzen in den Reaktor 10 Minuten bei Raumtemperatur gealtert.

[0141] Der Reaktorinhalt wird 10 min bei 40°C gerührt, wonach das Propan abgelassen wird, wobei ein Restdruck von 4,5 bar ü bei 30°C verbleibt. Der Reaktor wird innerhalb von 5 min auf 50°C erhitzt, während 46 g

Ethylen und 46 g Propylen zugeführt werden, was einen Druck von 20 bar ü ergibt. Dann wird der Reaktor bei 50°C gehalten und zur Aufrechterhaltung eines konstanten Drucks über einen Zeitraum von 26 min kontinuierlich mit einer Ethylen/Propylen-Mischung im Verhältnis von 60:40 Gew.-% beschickt.

[0142] Nach dem Ablassen der Monomere wird das Polymer gesammelt und im Vakuumofen 2 Stunden bei 70°C getrocknet. Es werden 266 g kugelförmiges, freifließendes Polymer erhalten, was 166,4 g EPM-Kautschuk entspricht, dessen Eigenschaften in nachstehender Tabelle B angegeben sind.

Tabelle A i-PP-Träger

XSRT (Gew.-%)	2,2
T _m (°C)	162
ΔH (J/g)	100
I.V. (dL/g)	1,7
Schüttdichte (g/mL)	0,303

Tabelle B

kg/g _{cat} (min)	21 (26)	
Split (Gew.-% EPM)	63	
Fouling (Gew.-%)	1	
	Gesamt	EPM
C ₂ (Gew.-%, IR)	43,9	70,1
I.V. (dL/g)	1,86	1,96

Tabelle 1 (Ethylen-Homopolymerisation)

Beispiel	Zirconocendichlorid Art	(mg)	AlR ₃		Al/Zr (mol)	Heptan (ml)	Zeit (min)	Ausbeute (g)	Aktivität (Kg/gZr.h)	I.V. (dL/g)
1	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,11	MAO	0,2	1055	150	15	4,48	973,1	7,5
2	Me ₂ Si(2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,14	MAO	0,2	1122	150	15	2,55	560,0	>12
3	Me ₂ Si(7-MeTh ₂ -Cp) ₂	0,13	MAO	0,2	1079	150	15	1,61	341,6	>12
4**	Me ₂ Si(Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,13	MAO	0,2	1020	**	3	0,47	471,6	11,8
5 (Vgl.)	Me ₂ Si(Flu) ₂	0,48	MAO	0,4	1020	150	70	0,26	2,8	6,7

Polymerisationsbedingungen: 1-Heptan, 150 ml, Al/H₂O=2,1-2,2, 80°C, Ptot 4,0 bar ü, PpC₂ 5,0 bar

** Polymerisationsbedingungen: 1-Hexan, 100 ml, Al/H₂O=2,1-2,2, 80°C, Ptot 4,6 bar ü, PpC₂ 4,2 bar

Tabelle 2 (Ethylen/1-Hexen-Copolymerisation)

Beispiel	Zirconocendichlorid Art	(mg)	AlR ₃		Al/Zr (mol)	1-Hexen (ml)	Zeit (min)	Ausbeute (g)	Aktivität (Kg/gZr.h)	I.V. (dL/g)
6	Me ₂ Si(7-MeTh ₂ -Cp) ₂	0,13	MAO	0,22	1050	5	15	3,4	725,3	3,5
7	Me ₂ Si(Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,12	MAO	0,22	1090	2	15	1,9	419,4	5,3
8	Me ₂ Si(2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,14	MAO	0,21	1050	2	15	3,1	689,2	4,5
9	Me ₂ Si(Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,11	MAO	0,2	1050	5	15	3,2	694,7	4,1
10 (Vgl.)	Me ₂ Si(Flu) ₂	0,3	MAO	0,60	1100	2	30	0,2	9,6	4,3

Polymerisationsbedingungen: Heptan = 150 ml; Cokatalysator: MAO; Temperatur: 70°C

Tabelle 3 (Ethylen/1-Hexen-Copolymerisation)

Beispiel	Zirconocendichlorid	1-Hexen (Mol-%)	NMR				r ₁	r ₁ ·r ₂
			EHE	HHH Mol-%	HHE	EHE/ (EHE+HHE+HHH)		
6	Me ₂ Si (7-MeTh ₂ -Cp) ₂	11,8	11,5	0	0,32	0,97	4,52	0,09
7	Me ₂ Si (Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	5,51	5,51	0	0	1	4,21	0
8	Me ₂ Si (2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	7,34	7,34	0	0	1	3,19	0
9	Me ₂ Si (Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	5,34	5,34	0	0	1	11,1	0
10 (Vgl.)	Me ₂ Si (Flu) ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. nicht bestimmt

T_m (°C): Bsp. 6: 55; Bsp. 7: 91; Bsp. 8: 82; Bsp. 9: 98; Bsp. 10: 106

ΔH (J/g): Bsp. 6: 31; Bsp. 7: 71; Bsp. 8: 44; Bsp. 9: 73; Bsp. 10: 56

Tabelle 4 (Ethylen/Propylen-Copolymerisation)

Beispiel	Zirconocendichlorid	Zr (μmol)	Ausbeute (g)	Aktivität (Kg/gZr.h)	I.V. (dL/g)
11	Me ₂ Si (7-MeTh ₂ -Cp) ₂	3,45	0,3	3,81	1,0
12	Me ₂ Si (Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	3,45	1,3	16,5	1,8
13	Me ₂ Si (2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	3,45	3	38,1	2,0
14	Me ₂ Si (Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	1,17	0,8	30,0	3,8

Tabelle 5 (Ethylen/Propylen-Copolymerisation)

Beispiel	Zirkonocendichlorid	C ₂ (Mol-%)	NMR				r ₁ ·r ₂
			EPE	PPP Mol-%	PPE	EPE/ (EPE+PPE+PPP)	
11	Me ₂ Si (7-MeTh ₂ -Cp) ₂	74,0	23,04	0	2,92	0,89	0,12
12	Me ₂ Si (Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	73,7	24,61	0	1,73	0,93	0,07
13	Me ₂ Si (2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	68,6	28,69	0	2,46	0,92	0,05
14	Me ₂ Si (Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	91,4	8,64	0	0	1	0

Tabelle 6 (Ethylen/Propylen/ENB-Polymerisation)

Beispiel	Zirkonocendichlorid	Zr (μmol)	Ausbeute (g)	Aktivität (Kg/gZr.h)	I.V. (dL/g)
15	Me ₂ Si (7-MeTh ₂ -Cp) ₂	2,6	0,1	1,7	0,6
16	Me ₂ Si (Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	2,6	0,2	3,4	0,6
17	Me ₂ Si (2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	2,6	0,2	3,4	1,0
18	Me ₂ Si (Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	2,6	2,1	35,4	1,85

Tabelle 7 (Ethylen/Propylen/ENB-Polymerisation)

Beispiel	Zirkonocendichlorid	ENB (Mol-%)	E (Mol-%)	NMR			
				EPE	PPP Mol-%	PPE	EPE/ (EPE+PPE+PPP)
15	Me ₂ Si (7-MeTh ₂ -Cp) ₂	2,47	74,00	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
16	Me ₂ Si (Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	1,01	76,54	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
17	Me ₂ Si (2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,38	72,73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
18	Me ₂ Si (Me ₄ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	0,54	85,50	10,5	0	0	1

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 8 (Ethylen/1-Octen-Gasphasenpolymerisation)

Beispiel	Zirkonocendichlorid	C2- Zufuhr	C8- Zufuhr	Zeit (min)	Aus- beute (g)	Aktivität (kg/gKat.)	C ₈ -Ein- heiten (Gew.-%)	I.V. (dL/g)
	Art	(mg)	(g)	(g)	(g)	(kg/gKat.)	(Gew.-%)	(dL/g)
19	Me ₂ Si (Flu) (7-MeTh ₂ -Cp)	20	80	12	180	4,5	14	2,46
20	Me ₂ Si (2,7-tBu ₂ Cp) (7-MeTh ₂ -Cp)	20	130	21	30	7,8	12	3,93

Patentansprüche

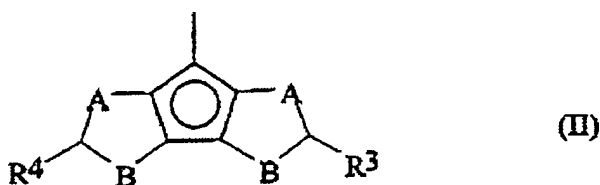
1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren, bei dem man Ethylen und gegebenenfalls ein oder mehrere Olefine in Gegenwart eines Katalysators, der das durch Inberührungbringen
(A) einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I):



worin SiR^1R^2 für eine die Gruppierungen L und Q verbrückende zweiwertige Gruppe steht;

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -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 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind und gegebenenfalls einen gegebenenfalls substituierten Ring mit 3 bis 8 Atomen bilden;

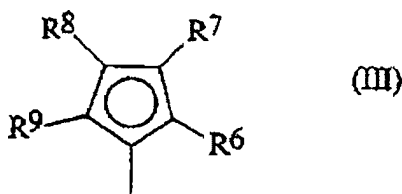
Q für eine Gruppierung der Formel (II) steht:



worin A und B unter Schwefel (S), Sauerstoff (O) und CR^5 ausgewählt sind, R^5 unter Wasserstoff oder einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -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 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt ist; wobei A oder B von CR^5 verschieden ist, und die A und B enthaltenden Ringe in der zulässigen Stellung eine Doppelbindung mit aromatischem Charakter enthalten; B für CR^5 steht, wenn A für S oder O steht, oder A für CR^5 steht, wenn B für S oder O steht;

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -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 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind;

L für eine Gruppierung der Formel (III) steht:



worin R^6 , R^7 , R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und unter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -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 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylresten, die gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthalten, ausgewählt sind und zwei benachbarte Reste R^6 und R^7 und/oder R^8 und R^9 einen gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Ring mit 3 bis 8 Atomen bilden können;

M für ein Atom eines Übergangsmetalls aus der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 oder der Lanthaniden- oder Actiniden-gruppe des Periodensystems der Elemente (neue IUPAC-Version) steht;

X gleich oder verschieden ist und für einen unter Wasserstoff, Halogen oder einer R^{10} -, OR^{10} -, OSO_2CF_3 -, OCOR^{10} -, SR^{10} -, NR^{10}_2 - oder PR^{10}_2 -Gruppe, worin R^{10} unter Wasserstoff oder einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -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 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt ist, ausgewählt ist;

p für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, die gleich der Oxidationsstufe des Metalls M minus 2 ist; mit

(B) einem Alumoxan und/oder einer zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigten Verbindung erhältliche Produkt umfaßt, polymerisiert.

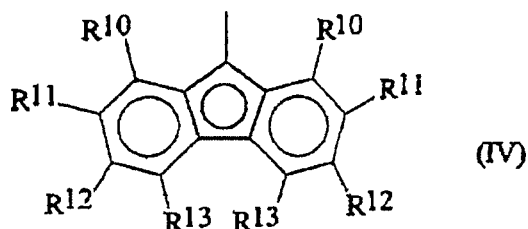
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) das Übergangsmetall M unter Titan, Zirkonium und Hafnium ausgewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) die Substituenten X für Chlorid- oder Methylreste stehen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem A für Schwefel steht und B für einen CH-Rest steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) R^1 und R^2 für C_1 - C_{20} -Alkylgruppen wie Methylgruppen stehen, R^3 und R^4 für gegebenenfalls Siliciumatome enthaltende C_1 - C_{20} -Alkylgruppen oder C_6 - C_{20} -Arylgruppen stehen und R^6 , R^7 , R^8 und R^9 für C_1 - C_{20} -Alkylgruppen stehen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) L für eine Gruppierung der Formel (IV) steht:

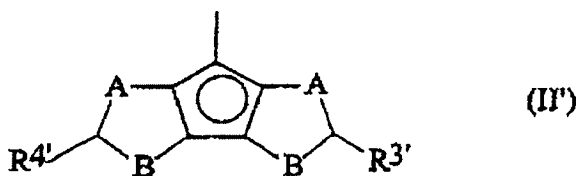


worin R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_2 - C_{20} -Alkenyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{20} -Arylalkylrest, der gegebenenfalls Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind und gegebenenfalls zwei benachbarte Gruppen R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} einen gegebenenfalls substituierten Ring mit 3 bis 8 Atomen bilden können.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem R^{10} , R^{12} und R^{13} für Wasserstoff stehen und R^{11} unter Wasserstoff und einer C_1 - C_{20} -Alkylgruppe ausgewählt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem R^{11} unter Wasserstoff und einem tert.-Butylrest ausgewählt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem in der Metallocenverbindung der Formel (I) L für eine Gruppierung der Formel (II') steht:



worin A und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und $R^{3'}$ und $R^{4'}$ gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff oder einem 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 Heteroatome aus den Gruppen 13 oder 15–17 des Periodensystems der Elemente enthält, ausgewählt sind.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem A für Schwefel steht, B für einen CH-Rest steht und $R^{3'}$ und $R^{4'}$ gleich sind und unter einer C_1 - C_{20} -Alkylgruppe ausgewählt sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das Alumoxan durch Inberührungbringen von Wasser mit einer Organoaluminiumverbindung der Formel $H_jAlR^{15}_{3-j}$ oder $H_jAl_2R^{15}_{6-j}$, worin die Substituenten R^{15} gleich oder voneinander verschieden sind und für Wasserstoffatome oder C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_7 - C_{20} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{20} -Arylalkylgruppen, die gegebenenfalls Silicium- oder Germaniumatome enthalten, stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine Gruppe R^{15} von Halogen verschieden ist, und j im Bereich von 0 bis 1 liegt und auch eine gebrochene Zahl sein kann, erhalten wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Molverhältnis zwischen dem Aluminium und dem Wasser im Bereich von 1:1 bis 100:1 liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem es sich bei dem Alumoxan um MAO, TIBAO und TIOAO und bei der Organoaluminiumverbindung um TIOA, TMA und/oder TIBA handelt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem es sich bei der zur Bildung eines Alkylmetallocenkations befähigten Verbindung um eine Verbindung der Formel D^+E^- , worin D^+ für eine zur Lieferung eines

Protons und zur irreversiblen Reaktion mit einem Substituenten X des Metallocens der Formel (I) befähigte Brönsted-Säure steht und E^- für ein kompatibles Anion, das die bei der Reaktion der beiden Verbindungen entstehende aktive katalytische Spezies stabilisieren kann und so labil ist, daß es durch ein Olefinmonomer verdrängt werden kann, steht, handelt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem das Anion Z^- ein oder mehrere Boratome enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, das man in Gegenwart eines unter Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen ausgewählten alpha-Olefins durchführt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem man das alpha-Olefin unter 1-Hexen, Propylen und 1-Octen auswählt.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, bei dem der molare Gehalt an von alpha-Olefin abgeleiteten Einheiten zwischen 0 und 60% liegt.

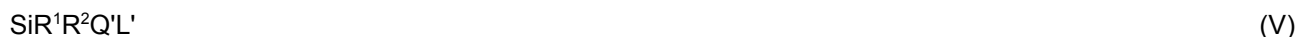
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, das man in Gegenwart eines cyclischen Comonomers durchführt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem es sich bei dem cyclischen Monomer um 5-Ethyliden-2-norbornen handelt.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, bei dem der molare Gehalt des cyclischen Monomers zwischen 0 und 30 Mol-% liegt.

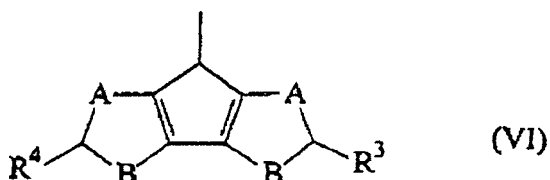
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, das man in der Gasphase durchführt.

23. Verfahren zur Herstellung eines Liganden der Formel (V):



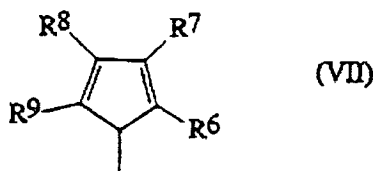
worin

Q' für eine Gruppierung der allgemeinen Formel (VI):



und deren Doppelbindungsisomere steht, worin A, B, R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen;

L' für eine Gruppierung der allgemeinen Formel (VII):

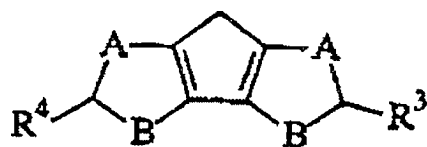


und deren Doppelbindungsisomere steht,

worin R^1 , R^2 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen;

bei dem man:

iii) die Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einem Äquivalent einer Base aus der Gruppe bestehend aus metallischem Natrium oder Kalium, Natrium- und Kaliumhydroxid und einer Organolithiumverbindung behandelt



(VII)

worin die A und B enthaltenden Ringe in der zulässigen Stellung eine Doppelbindung mit aromatischem Charakter enthalten und A, B, R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen;

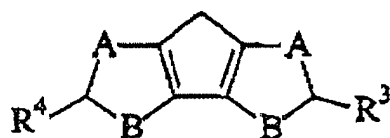
iv) die unter i) erhaltene entsprechende anionische Verbindung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IX):



worin L', R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und Y für ein Halogenatom aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid steht, in Berührung bringt.

24. Verfahren zur Herstellung eines Liganden der Formel (V) gemäß Anspruch 23, bei dem man:

i) die Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einem Äquivalent einer Base aus der Gruppe bestehend aus metallischem Natrium oder Kalium, Natrium- und Kaliumhydroxid und einer Organolithiumverbindung behandelt



(VIII)

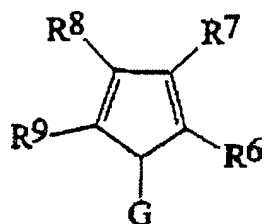
worin die A und B enthaltenden Ringe in der zulässigen Stellung eine Doppelbindung mit aromatischem Charakter enthalten und A, B, R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen;

ii) die unter i) erhaltene entsprechende anionische Verbindung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (X):



worin L', R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und Y für ein Halogenatom aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid steht, in Berührung bringt;

iii) das in Schritt ii) erhaltene Produkt mit einer Verbindung der Formel (XI)



(XI)

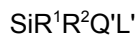
worin R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und G unter Natrium, Kalium und Lithium ausgewählt ist, in Berührung bringt.

25. Verfahren zur Herstellung eines Metallocens der allgemeinen Formel (I):



worin Q, L, R¹, R², M, X und p die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, bei dem man:

a) einen Liganden der Formel (V):



(V)

worin Q', L', R¹ und R² die in Anspruch 26 angegebene Bedeutung besitzen, mit einer Base in Berührung bringt, wobei das Verhältnis zwischen der Base und der Verbindung der Formel (V) mindestens 2 beträgt,
 b) das erhaltene Produkt mit einer Verbindung der Formel MX_{p+2} worin M, X und p die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, in Berührung bringt.

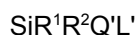
26. Metallocenverbindung der Formel (I)



(I)

worin R¹, R², L, Q, M, X und p die in den Ansprüchen 1–10 angegebene Bedeutung besitzen.

27. Ligand der Formel (V):



(V)

worin R¹, R², L' und Q' die in Anspruch 23 angegebene Bedeutung besitzen.

28. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem man ein vorher hergestelltes Polymer mit dem Olefinpolymerisationskatalysatorsystem imprägniert, mit der Maßgabe, daß das Polymer 10 bis 70% des gesamten bei dem Verfahren erhaltenen Polymers ausmacht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen