

1 Summary

The first part of this thesis deals with the investigation of the polymerisation behaviour of geometrical isomeric bridged bisindenyl zirconocene catalysts with respect to α -olefins.

It becomes clear that the *meso*-forms of the two catalyst systems BZICI/MAO and PHICI/MAO (s. figure 1) show as well a higher activity as a stronger stability in the polymeriation of 1-butene and 1-pentene. Looking at the compound INDCI in combination with MAO the *racemic* enantiomer is more active with respect to these monomers.

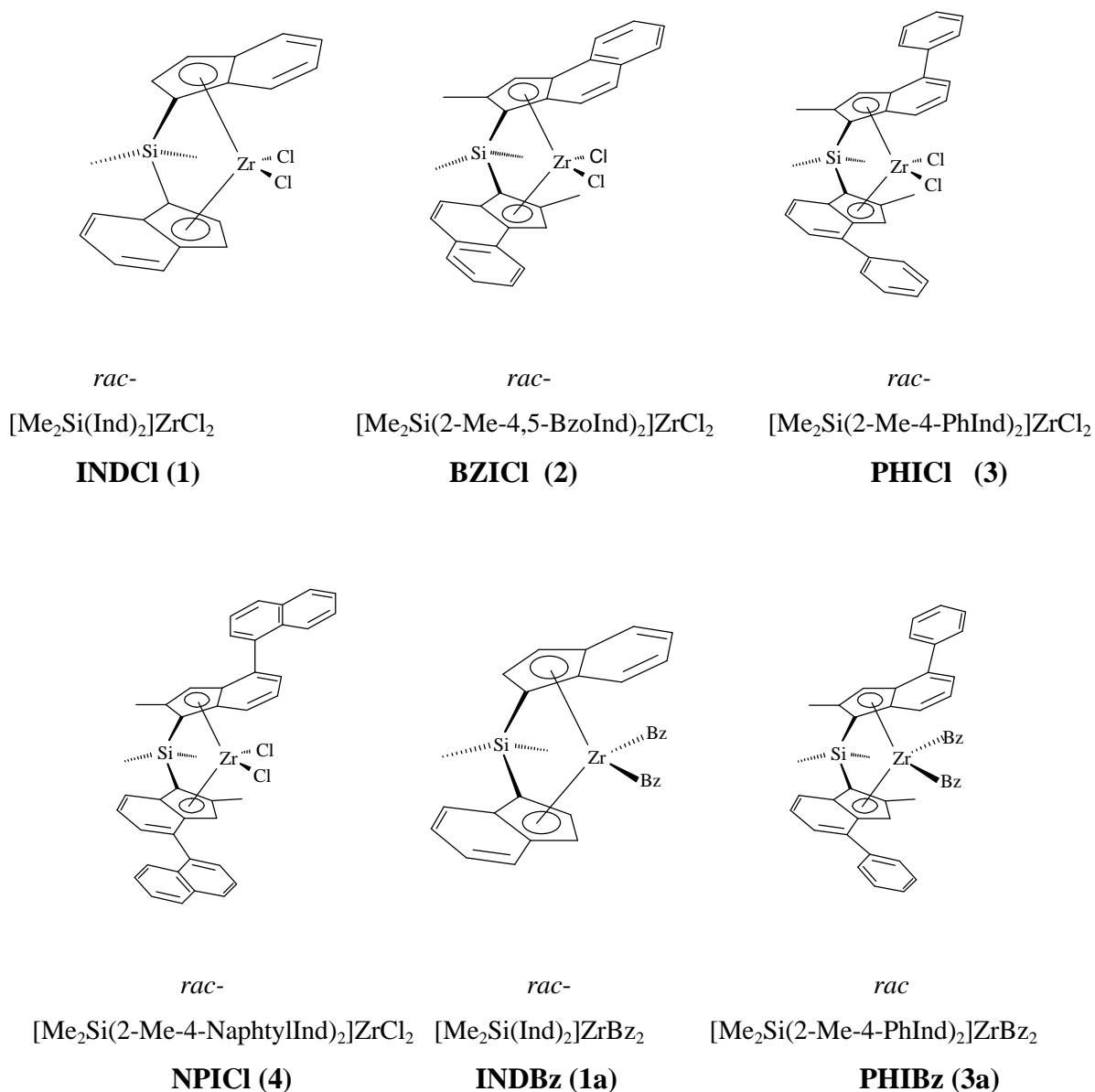


Figure 1-1 Catalysts used in this thesis

Polymerisations are carried out for each of the two metallocenes BZICl and PHICl with the pure *rac*-form and a mixture between both geometric isomers. From the $^1\text{H-NMR}$ spectroscopic evaluation of the ratio between *rac* to *meso* isomer and the observed activities the activities of the pure *meso*-compounds can be calculated.

Table 1-1 Activities of the geometric isomers of BZICl and PHICl with MAO

catalyst	isomer	Activity for 1-butene [kgPB/(mol _{Zr} ·h)]	Activity for 1-pentene [kgPPE/(mol _{Zr} ·h)]
INDCl	<i>rac</i>	480	580
	<i>meso</i>	20	120
BZICl	<i>rac</i>	50	100
	<i>meso</i>	4200	2900
PHICl	<i>rac</i>	350	75
	<i>meso</i>	1850	720

The measured melting temperatures for poly-1-butene and poly-1-pentene produced by the *rac*-isomers are 102-112 °C and between 66 °C and 83 °C respectively.

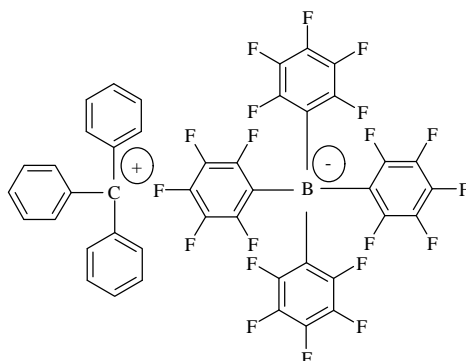


Figure 1-2 Trisphenyl(tetrakis(pentafluorophenyl)borate) “borate“

The main part of this thesis deals with the polymerisation of propene and the copolymerisation of propene and 1-hexene by the isospecific, C_2 -symmetric catalysts from figure 1-1. A special interest is taken in the comparison of the two different cocatalysts MAO and triphenyl[tetrakis(pentafluorophenyl)borate].

A comparison of the polymerisation activities of differently activated species of the bisindenyl compounds makes clear that a dibenylation of the catalyst PHICl beforehand is very advantageous. The alternative way, a prealkylation of the dichloride with trimethyl aluminium (TMA) before using it for the polymerisation shows clearly lower activities with respect to propene. The properties of the produced polymers do not differ very strongly, although higher melting temperatures by 4 °C and higher molecular masses are achieved with the benzylated systems.

By carrying out an optimisation of the polymerisation conditions for the system INDBz/borate it was observed that a ratio of cocatalyst to catalyst of 3 : 1, an amount of triisobutyl aluminium (TIBA) of 0,2 mmol in 200 ml of toluene and a polymerisation temperature of 30 °C give the highest activities.

For the catalyst PHIBz in combination with the borate an activation energy for the polymerisation of propene of 49 kJ/mol is observed. Additionally this system is investigated statistically for the influence of polymerisation temperature, concentration of the monomer and the concentration of the catalyst on the polymerisation activity of the catalyst, the melting temperatures and molar masses of the polymers.

The best agreement of the experimental data with the calculated values can be achieved for the molar masses of the polymer.

From the statistical evaluation a dependency of the melting temperature and the molar mass on the temperature of the polymerisation is observable.

Another part of this thesis deals with the copolymerisation of propene and 1-hexene by the zirconocenes NPICl and PHICl in combination with the two cocatalysts MAO and the borate. The copolymerisation parameters are calculated by using a statistical model based on Markov-1.

The copolymerisation parameter r_H is distinctively lower for both copolymerisation series if MAO is used as a cocatalyst. The use of the borate seems to enable the sterically more

demanding 1-hexene to insert easier into the active center than into the system with MAO as cocatalyst.

Additionally the product of the two parameters for the polymerisation is also higher using the borate system than for the polymerisation with MAO as acocatalyst.

Table 1-2 Copolymerisation parameters for the copolymerisation of propene and 1-hexene

catalyst system	r_P	r_H	$r_P \cdot r_H$
NPICl/TMA/borate	2,74	1,11	3,04
NPICl/MAO	2,31	0,62	1,44
PHIBz/borate	1,97	0,98	1,93
PHICl/MAO	2,02	0,59	1,19

A comonomer effect is observed for the system NPICl with both cocatalysts, the maximum of the polymerisation activity is found at 5 mol % 1-hexene in the feed.

The melting point and the cristallinity decrease with an increasing percentage of 1-hexene in the polymer chain. Reaching an incorporation of 20 mol % of comonomer the polymer becomes completely amorphous, a melting temperature is not detectable any more.

2 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird das Polymerisationsverhalten konfigurationsisomerer verbrückter Bisindenylzirconocenenkatalysatoren in bezug auf höhere α -Olefine untersucht.

Hierbei zeigt sich, daß die *meso*-Formen der beiden Katalysatorsysteme BZICI/MAO und PHICI/MAO (s. Abbildung 2-1) sowohl die höhere Aktivität als auch eine größere Stabilität bei der Polymerisation von 1-Buten und 1-Penten aufweisen. Für die Verbindung INDCI in Kombination mit MAO ist das *racemische* Enantiomer in Hinsicht auf diese Polymere polymerisationsaktiver.

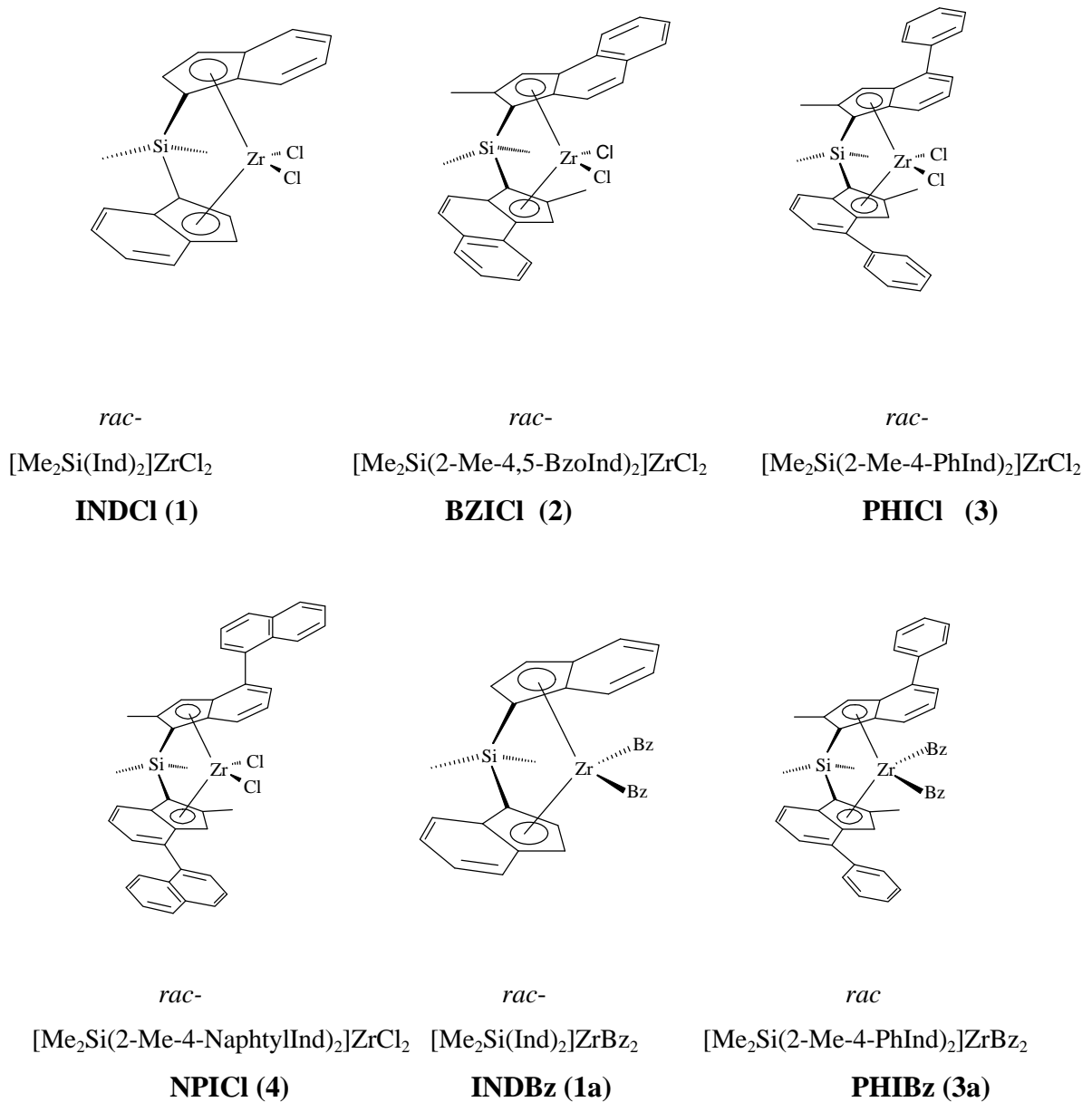


Abbildung 2-1 In dieser Arbeit verwendete Katalysatoren

Polymerisationen werden für die beiden Metallocene BZICl und PHICl jeweils mit der reinen *rac*-Form sowie mit einem Gemisch aus beiden Konfigurationsisomeren durchgeführt. Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Auswertung des Verhältnisses von *rac* zu *meso* Isomer und den ermittelten Aktivitäten erhält man die Aktivitäten der reinen *meso*-Verbindung.

Tabelle 2-1 Aktivitäten der Konfigurationsisomere von BZICl und PHICl mit MAO

Katalysator	Konfigurationsisomer	Aktivität für 1-Buten [kgPB/(mol _{Zr} ·h)]	Aktivität für 1-Penten [kgPPE/(mol _{Zr} ·h)]
INDCl	<i>rac</i>	480	580
	<i>meso</i>	20	120
BZICl	<i>rac</i>	50	100
	<i>meso</i>	4200	2900
PHICl	<i>rac</i>	350	75
	<i>meso</i>	1850	720

Die Schmelztemperaturen der mit den *rac*-Isomeren produzierten Polymere liegen für das Poly-1-buten bei 102-112 °C und für das Poly-1-penten zwischen 66 °C und 83 °C. Mit den *rac*-Formen der Metallocene werden für die Polymere die höheren Molmassen gefunden.

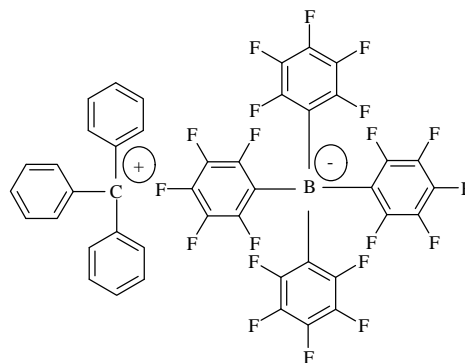


Abbildung 2-2 Triphenyl[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] „Borat“ (5)

Der Hauptteil der Arbeit befaßt sich mit der Polymerisation von Propen sowie der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den isospezifischen, C_2 -symmetrischen Katalysatoren aus Abbildung 2-1. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf den Vergleich der beiden Cokatalysatoren MAO und Triphenyl[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] gelegt.

Ein Vergleich der Polymerisationsaktivitäten von unterschiedlich aktivierten Spezies der Bisindenylverbindung zeigt, daß eine vorherige Dibenzilylierung des Katalysators $PHICl$ sehr vorteilhaft ist. Die alternative Route, eine Voralkylierung des Dichlorides mit Trimethylaluminium (TMA) vor dem eigentlichen Einsatz in der Polymerisation, liefert deutlich niedrigere Aktivitäten in bezug auf Propen. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die erzeugten Polymere nicht sehr stark, allerdings erhält man mit dem benzylierten System um 4 °C höhere Schmelztemperaturen und höhere Molmassen.

Eine Optimierung der Polymerisationsbedingungen für das System $INDBz/Borat$ ergibt, daß ein Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator von $3 : 1$, eine Triisobutylaluminium (TIBA)-Menge von $0,2\text{ mmol}$ in 200 ml Toluol und eine Polymerisationstemperatur von 30 °C die besten Ergebnisse in Hinsicht auf die Aktivitäten liefern.

Für den Katalysator $PHIBz$ in Kombination mit Cokatalysator (5) wird eine Aktivierungsenergie von 49 kJ/mol für die Propenpolymerisation gefunden. Zusätzlich wird dieses System statistisch auf den Einfluß der Polymerisationstemperatur, der Monomerkonzentration und der Katalysatorkonzentration auf die Polymerisationsaktivität des Katalysators, die Schmelztemperatur und die Molmasse der Polymere untersucht.

Die beste Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den berechneten Werten erhält man für die Molmassen der Polymere.

Aus der statistischen Auswertung ergibt sich im gewählten Variablenbereich eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes und der Molmasse von der Polymerisationstemperatur.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Copolymerisation von Propen und 1-Hexen mit den Zirkonocenen $NPICl$ und $PHIBz$ sowie den beiden Cokatalysatoren MAO und dem Borat. Hierzu werden mit Hilfe der Einbauraten über eine Markov1-Statistik die Copolymerisationsparameter berechnet.

Es zeigt sich, daß der Copolymerisationsparameter r_H für beide Copolymerisationsreihen mit MAO deutlich niedriger als bei der Verwendung des Borats liegt. Bei der Verwendung des Borates als Cokatalysator wird also das sterisch anspruchsvollere Monomer 1-Hexen besser eingebaut als beim Einsatz von MAO.

Insgesamt ist auch das Produkt der beiden Parameter für das Boratsystem höher als bei der Copolymerisation mit MAO.

Tabelle 2-2 Copolymerisationparameter für die Propen / 1-Hexen Copolymerisation

Katalysatorsystem	r_P	r_H	$r_P \cdot r_H$
NPICl/TMA/Borat	2,74	1,11	3,04
NPICl/MAO	2,31	0,62	1,44
PHIBz/Borat	1,97	0,98	1,93
PHICl/MAO	2,02	0,59	1,19

Für das System NPICl wird sowohl mit MAO als auch mit dem Borat als Cokatalysator ein Comonomereffekt gefunden, dessen Maximum der Polymerisationsaktivität bei einem Molenbruchanteil von 0,05 1-Hexen im Ansatz beobachtet wird.

Die Copolymere zeigen mit zunehmendem Anteil an 1-Hexen in der Kette einen niedrigeren Schmelzpunkt sowie abnehmende Kristallinität. Das Polymer wird ab einem Anteil von ca. 20 mol % 1-Hexen vollständig amorph, ein Schmelzpunkt ist nicht mehr detektierbar.