

Die Heterogenisierung von Metallocenkatalysatoren für Alkenpolymerisationen**

Hendrikus C. L. Abbenhuis*

Metallocene sind in Gegenwart geeigneter Aktivierungsagentien äußerst aktive Katalysatoren für Alkenpolymerisationen.^[1] Mittlerweile hat sich dieses Gebiet so weit entwickelt, daß neue Metallocene und Aktivierungsagentien weitgehend rational konzipiert werden können. Derzeit konzentriert man sich auf die Steuerung der Stereoselektivität der Alkenpolymerisationen und versucht zunehmend, konkurrierende Insertionen und Kettenübertragungen zu unterdrücken sowie die Mechanismen zu verstehen, die zur Desaktivierung dieser Katalysatoren führen. Um solche Katalysatorsysteme in industriellen Polymerisationen von Alkenen in der Gasphase oder in Suspension einsetzen zu können, ist es sehr wichtig, sie zu heterogenisieren. Ohne diese Heterogenisierung können viele neuartige Polyalkene in industriellem Maßstab überhaupt nicht hergestellt werden! Dies liegt daran, daß mit Homogenkatalysatoren im besten Fall fein verteilte Polymerpulver erhalten werden, mit Heterogenkatalysatoren dagegen die Morphologie des entstehenden Polymers eingestellt werden kann, d.h., die erhaltenen Polymerpartikel sind vergrößerte Replikate der Katalysatorpartikel (Abbildung 1).^[2]

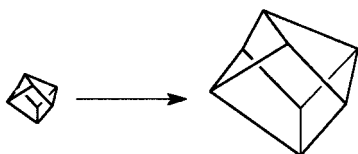


Abbildung 1. Repliziereffekt bei heterogen katalysierten Alkenpolymerisationen: Heterogenkatalysatorpartikel (ca. 100 µm, links) und Polymerpartikel mit der gleichen Morphologie wie das Katalysatorpartikel (ca. 1 mm, rechts).

Wegen der Komplexität der Systeme ist es problematisch, die Katalysatorimmobilisierung auf molekularer Ebene anzugehen. Herkömmliche Träger wie Silicium- und Aluminiumoxide mit großen Oberflächen wurden am intensivsten untersucht und erwiesen sich zur kommerziellen Polyalkenherstellung als sehr geeignet.^[3] Trotz ihrer scheinbaren Einfachheit haben diese Träger unerwünschte oder falsch genutzte Eigenschaften, die das Vorhandensein mehrerer aktiver Zentren, die Katalysatordesaktivierung sowie das Ausbluten des Katalysators bedingen können. Damit ist offensichtlich, daß Trägereigenschaften wie Mikrostrukturen, Oberflächenfunktionalitäten und Polaritäten weiter unter-

sucht und Techniken zur Verankerung der Katalysatoren entwickelt werden müssen; zu letzterem gehören Aufpfropf- und Anbindemethoden sowie über Physisorption und elektrostatische Wechselwirkungen vermittelte Immobilisierungen. Im folgenden werden einige Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Katalysatorträger sowie die dazugehörigen Verankerungsmethoden beschrieben, mit denen die wertvollen Metallocenkatalysatoren bestmöglich genutzt werden können.

Verwendet man das herkömmliche Aktivierungsagens Methylalumoxan (MAO) bei Homogenkatalysen mit Metallocenen, kann das erforderliche Verhältnis von Aktivierungsagens zu Metallocen in der Größenordnung von 1000:1 und höher liegen!^[4] Dank der neuen Heterogenisierungsmethoden läßt sich die Menge an Aktivierungsagens beträchtlich reduzieren, und mit MAO:Metallocen-Verhältnissen von nur 40:1 wurden erfolgreich Polymerisationen durchgeführt.^[5] Bei einer interessanten Art der In-situ-Heterogenisierung wird amorphes, Alumoxan-beschichtetes Siliciumdioxid hergestellt: Das an Kieselgel adsorbierte Wasser reagiert direkt mit gelöstem Trimethylaluminium, wobei ein mit MAO beschichteter Kokatalysator entsteht.^[6] Setzt man diesen Träger mit einer Metallocenvorstufe um, erhält man den gewünschten immobilisierten Katalysator, der eine hohe Katalyseaktivität aufweist. Diese Methode wurde kürzlich zur Herstellung mesoporöser Silicate vom MCM-41-Typ verwendet, die als Träger für $[(C_2H_4(1\text{-indenyl})_2)Zr(CH_3)_2]$ dienten. Dieser immobilisierte Katalysator war bei der Cooligomerisierung von Ethen und Propen aktiv, und es genügten niedrige Al:Zr-Verhältnisse (40:1 bis 360:1).^[7] Repräsentative Ergebnisse, die mit den hier beschriebenen Katalysatoren erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bemerkenswert ist, daß das Molekulargewicht des gebildeten Copolymers mit abnehmendem Porenradius des MCM-41-Trägers zunahm. Da die Copolymere entweder Öle (Schmp. -20°C) oder Wachse (Schmp. -8°C) waren, konnte die Beziehung zwischen Katalysator- und Polymermorphologie nicht untersucht werden. Diese sollte in weiteren Untersuchungen geklärt werden, da die gleichförmige hexagonale Struktur von MCM-41 sich deutlich von der Struktur des normalerweise verwendeten amorphen Siliciumdioxids unterscheidet. Vor kurzem wurde auch über silylierte Siliciumoxide berichtet, die als Träger für $[Cp_2Zr(CH_3)_2]$ geeignet sind. Mit diesem System konnte bei Ethenpolymerisationen die Morphologie sogar ohne Aktivierung durch Alumoxan kontrolliert werden.^[8] Die Katalyseaktivität war allerdings gering ($46\text{ kg PE (mol Zr h bar)}^{-1}$).

In anderen Arbeiten zielte man darauf ab, die Metallocene an organische Träger zu binden, die definiertere Strukturen haben. Dies könnte schließlich zu Heterogenkatalysatoren führen, in denen die Abstände der aktiven Zentren auf dem Träger einstellbar sind. So gelang es, die neuartigen, auf

[*] Dr. H. C. L. Abbenhuis
Schuit Institute of Catalysis
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31)40-24-55-054
E-mail: H.C.L.Abbenhuis@tue.nl

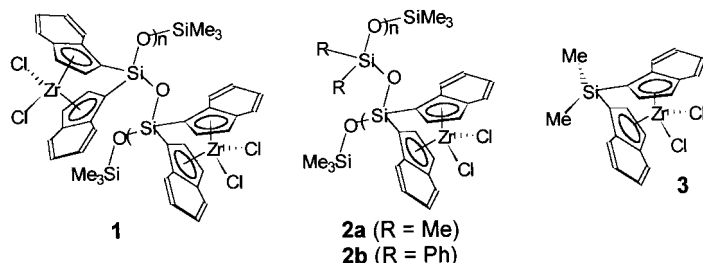
[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten von Alkenpolymerisationen mit Metallocenkatalysatoren, die sich teilweise auf Trägern befinden.

Nr.	Träger	Metallocen ^[a]	Al:M	Alken	Aktivität ^[b]	$M_n \times 10^{-3}$ ^[c]	M_w/M_n ^[d]	Lit.
1	MCM-41	$[(C_2H_4(1-ind)_2)Zr(CH_3)_2]$	40:1	Ethen/Propen	3.88	1.28	1.94	[7]
2	SiO ₂ -SiMe ₃	$[Cp_2ZrMe_2]$	0	Ethen	0.046	–	–	[8]
3	Poly(siloxan)	1	5000:1	Ethen	7.80	290	1.9	[9]
4	Poly(siloxan)	1	5000:1	Propen	3.40	20 ^[e]	3.3	[9]
5	Poly(siloxan)	2a	5000:1	Ethen	2.20	120	3.2	[9]
6	Poly(siloxan)	2b	5000:1	Ethen	2.90	120	1.7	[9]
7	–	3	250:1	Ethen	12.0	900	–	[10a]
8	–	3	10000:1	Propen	22.0	78	1.7	[10b]
9	Polystyrolderivat	4	–	Ethen/1-Hexen	0.422	99.6	2.9	[11]
10	Polystyrolderivat	5	1000:1	Ethen	0.041	–	–	[12]

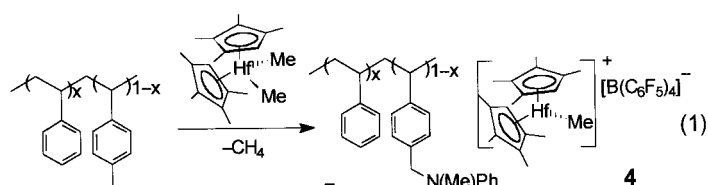
[a] Abkürzungen: ind = Indenyl, Cp = Cyclopentadienyl. [b] In Einheiten von 10⁶ g Polymer pro Mol Zr, atm Monomer und h. [c] Gewichtsmitteltes Molekulargewicht. [d] Quotient aus gewichts- und zahlengemitteltem Molekulargewicht. [e] Das Verhältnis der in siedendem Pentan löslichen und unlöslichen Fraktionen beträgt 33.5:66.5

Polysiloxan-Trägern aufgebracht. Zirconocen-Katalysatorvorstufen **1** und **2** mit MAO zu aktivieren, allerdings waren die benötigten Al:Zr-Verhältnisse hoch (5000:1 bis 10000:1).^[9]



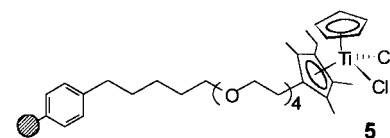
Die auf Poly(bisindenylsiloxan) und Poly(bisfluorenylsiloxan) aufgebracht. Zirconocen-katalysatoren waren bei Ethenpolymerisationen sehr aktiv (bis zu 103000 kg PE (mol Zr h bar)⁻¹) und mäßig aktiv bei Propenpolymerisationen (bis zu 5900 kg PP (mol Zr h bar)⁻¹). Zum Vergleich ist die Aktivität des sehr ähnlichen Komplexes $[Me_2Si(1-indenyl)_2]ZrCl_2$ **3** bei homogen katalysierten Umsetzungen in Tabelle 1 ebenfalls angegeben.^[10] Die Molekülmassenverteilungen der Polymere waren recht breit (ca. 1.7 bis 9.1), und während der Propenpolymerisation bildeten sich große Mengen des ataktischen Polymers. Beides mag damit zusammenhängen, wie die Metallocene auf die Träger aufgebracht wurden, da dabei wahrscheinlich Mischungen aus *rac*- und *meso*-Isomeren der Komplexe entstanden.

Modifizierte Polystyrolperlen sind als Katalysatorträger untersucht worden, und es konnten einige neue Immobilisierungstechniken entwickelt werden. Eine ist die Phasenimmobilisierung von aktiven kationischen Metallocenzentren an nichtwechselwirkendem Polystyrol.^[11] Dazu wurden schwach quervernetzte, chlormethylierte Polystyrolperlen nacheinander mit einem sekundären Amin, einem Ammoniumsalz eines schwach koordinierenden Anions (dem Aktivierungsagens) und einem neutralen Dialkylmetallocen umgesetzt. Beim letzten Schritt dieser Synthesesequenz, der in Gleichung (1) gezeigt ist, entsteht der aktive Heterogenkatalysator **4**. Die katalytisch aktiven Zentren erwiesen sich als homogen über die Trägerpartikel verteilt. Anders als bei Polymerisationen mit Oberflächen-gebundenen Metallocenkatalysatoren polymerisieren die Reaktanten hier im Katalysatorpartikel, das



dabei aufquillt. Diese Katalysatoren wiesen bei der Suspensionscopolymerisation von Ethen und 1-Hexen gute Aktivitäten auf, und die kugelförmige Gestalt der Katalysatorpartikel wurde vom Polymer repliziert. Einer der für technische Anwendungen noch zu überwindenden Nachteile ist das Ausbluten der Homogenkatalysatoren aus dem Träger bei höheren Temperaturen (> 40 °C). Dies wurde an den bei höheren Polymerisationstemperaturen erhaltenen schlechten Polymorphologien deutlich.

Das unerwünschte Ausbluten der Metallocenkatalysatoren aus Polystyrolperlen konnte bei einem kürzlich beschriebenen Verfahren vermieden werden, bei dem ein peralkylierter Titanocenkomplex kovalent an den Träger gebunden wurde.^[12] Die Katalysatorvorstufe **5**, die in einer zehn-



stufigen Synthese erhalten wurde, war nach Aktivierung mit MAO in Ethenpolymerisationen schwach aktiv (41 kg PE (mol Ti h bar)⁻¹). Diese geringe Aktivität sowie die schlechte, Nudel-artige Morphologie des Produkts könnten die Folge eines während der Polymerisation nur unzureichend aufgequollenen Katalysatorträgers sein.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1058–1060

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Immobilisierung • Metallocene • Polymerisationen

- [1] a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Müllhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1443; b) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, C37, 519; c) P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1; d) *Metal-*

- locenes*, Vol. 1 and 2 (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] H. F. Herrmann, L. L. Böhm, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 58.
- [3] a) K. Soga, J. R. Park, T. Shiono, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 310; b) M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 367; c) H. F. Herrmann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck (Hoechst), EP-A 563 917 A1, **1993**; d) T. J. Burkhardt, M. Murata, W. B. Brandley (Exxon Chemical), WO 93/23439, **1993**.
- [4] Für eine ausführliche Diskussion und eine Erklärung der Funktionsweise von MAO siehe: C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6465.
- [5] a) W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 239; b) K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 221.
- [6] M. Chang (Exxon Chemical), EP 0336593, **1989**; EP 0323716, **1989**; EP 0361886, **1990**; EP 0368644; WO 90/03403, **1990**.
- [7] L. K. Van Looveren, D. F. M. C. Geysen, K. A. L. Vercruysse, B. H. J. Wouters, P. J. Grobet, P. J. Jacobs, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 540.
- [8] B. L. Moroz, N. V. Simikolenova, A. V. Nosov, V. A. Zakharov, S. Nagy, N. J. O'Reilly, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 130, 121.
- [9] T. Arai, H. T. Ban, T. Uozumi, K. Soga, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 421.
- [10] a) W. Kaminsky, *Proceeding of Metallocenes Conference 1995*, 17–19, Mai, Houston, TX, USA, **1995**; b) W. Kaminsky, *Catal. Today* **1994**, 20, 257.
- [11] S. B. Roscoe, J. M. Fréchet, J. F. Walzer, A. J. Dias, *Science* **1998**, 280, 270.
- [12] A. G. M. Barrett, Y. R. de Miguel, *Chem. Commun.* **1998**, 2079.

Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 190–196.
- [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.