



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 30 838 T2** 2006.02.16

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 914 354 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 30 838.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/12801**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 936 993.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/003559**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.07.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.05.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.02.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 4/70** (2006.01)

**C07F 15/04** (2006.01)

**C07C 251/20** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**22295 P**                      **23.07.1996**                      **US**

**22796 P**                      **30.07.1996**                      **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, SE**

(72) Erfinder:

**MCLAIN, James, Stephan, Wilmington, US;  
FELDMAN, Jerald, Hockessin, US**

(54) Bezeichnung: **POLYMERISATIONSVERFAHREN FÜR OLEFINEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Hier werden Verfahren zum Polymerisieren ausgewählter Olefine, indem sie mit bestimmten Nickel- oder Palladiumverbindungen, anderen ausgewählten Verbindungen und, wenn die Nickel- oder Palladiumverbindung nicht bereits ein  $\alpha$ -Diiminkomplex ist, einem freien  $\alpha$ -Diimin in Kontakt gebracht werden, offenbart.

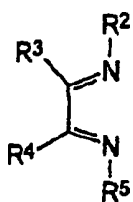
## TECHNISCHER HINTERGRUND

**[0002]** Polyolefine sind wichtige Handelsartikel, wobei jährlich viele Tausende von Tonnen hergestellt werden. Sie sind, abhängig von ihren speziellen Eigenschaften, in vielen Anwendungen, zum Beispiel als Preßharze, Fasern, bei der Verpackung und/oder in der Elektronik verwendbare Folien, Elastomere und viele andere verwendbar. Es gibt viele bekannte Polymerisationsverfahren zum Herstellen von Polyolefinen, aber bei der gegebenen Wichtigkeit dieser Polymere werden verbesserte Verfahren beständig gesucht.

**[0003]** L. K. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., Bd. 117, S. 6414-15 (1995), und L. K. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., Bd. 118, S. 267-268 (1996), beschreiben die Polymerisation von Olefinen unter Verwendung bestimmter  $\alpha$ -Diiminkomplexe. Keines dieser Dokumente beschreibt ein Polymerisationsverfahren unter Verwendung der Ausgangsmaterialien, die hier beschrieben sind.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0004]** Hier wird ein erstes Verfahren für die Polymerisation von Olefinen beschrieben, umfassend Inkontaktbringen, bei einer Temperatur von etwa  $-100^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $+200^{\circ}\text{C}$ , von einem Ni(II)- oder Pd(II)-Komplex von (I),



(I)

einer Metall enthaltenden Hydrocarbylierungsverbindung und einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $\text{B}(\text{C}_6\text{Fs})_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  und  $(\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{C})\text{Y}$ , mit einem Olefin, wobei:

OTf ein Perfluoralkylsulfonatanion, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, bedeutet;

das Olefin aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, einem Olefin der Formel  $\text{R}^{17}\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $\text{R}^{17}\text{CH}=\text{CHR}^{17}$ , Cyclobuten, Cyclopenten und einem Norbornen, ausgewählt ist;

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind, mit der Maßgabe, daß in sowohl  $\text{R}^2$  als auch  $\text{R}^5$  mindestens eines von den Kohlenstoffatomen, gebunden an ein Kohlenstoffatom, gebunden direkt an ein Iminostickstoffatom, keine daran gebundenen Wasserstoffatome hat;

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl sind oder  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, wobei ein carbocyclischer Ring erzeugt wird;

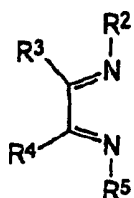
$\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind;

jedes  $\text{R}^{17}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist, mit der Maßgabe, daß eine olefinische Bindung in dem Olefin von einer anderen olefinischen Bindung oder einem aromatischen Ring durch ein quaternäres Kohlenstoffatom oder mindestens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist; und

Y ein schwach koordinierendes Anion ist,

wodurch ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von etwa 20 oder mehr erzeugt wird.

**[0005]** Diese Erfindung betrifft auch ein zweites Verfahren für die Polymerisation von Olefinen, umfassend Inkontaktbringen von einem Ni(II)- oder Pd(II)-Salz mit (I),



(I)

einer Metall enthaltenden Hydrocarbylierungsverbindung und gegebenenfalls einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $B(C_6F_5)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $Al(OTf)_3$  und  $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$ , mit einem Olefin, wobei:

das Ni(II)- oder Pd(II)-Salz aus der Gruppe, bestehend aus  $Ni(O_2CR^7)_2$ ,  $Ni[R^8COCH=C(O)R^8]_2$ ,  $NiX_2$ ,  $L^1L^2NiX_2$ ,  $Ni(OR^{18})_2$ ,  $Pd(O_2CR^9)_2$ ,  $Pd[R^{10}COCH=C(O)R^{10}]_2$ ,  $PdX_2$ ,  $L^1L^2PdX_2$  und  $Pd(OR^{19})_2$ , ausgewählt ist;

das Olefin aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, einem Olefin der Formel  $R^{17}CH=CH_2$  oder  $R^{17}CH=CHR^{17}$ , Cyclobuten, Cyclopenten und einem Norbornen, ausgewählt ist;

OTf ein Perfluoralkylsulfonatanion, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, bedeutet;

$R^2$  und  $R^5$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind, mit der Maßgabe, daß in sowohl  $R^2$  als auch  $R^5$  mindestens eines von den Kohlenstoffatomen, gebunden an ein Kohlenstoffatom, gebunden direkt an ein Iminostickstoffatom, keine daran gebundenen Wasserstoffatome hat;

$R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl sind oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, wobei ein carbocyclischer Ring erzeugt wird;

$R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind;

jedes  $R^{17}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist, mit der Maßgabe, daß eine olefinische Bindung in dem Olefin von einer anderen olefinischen Bindung oder einem aromatischen Ring durch ein quaternäres Kohlenstoffatom oder mindestens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist; und

jedes  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder  $R^{21}SO_3^-$  ist;

jedes  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, enthaltend von 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist;

jedes X unabhängig Halogen oder  $R^{21}SO_3^-$  ist;

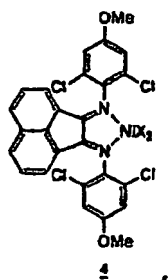
jedes  $R^{21}$  unabhängig Aryl, substituiertes Aryl oder Perfluoralkyl ist;

$L^1$  und  $L^2$  unabhängig Liganden, imstande durch (I) ersetzt zu werden, sind oder zusammengekommen ein zweizähniger Ligand sind, der imstande ist, durch (I) ersetzt zu werden; und

Y ein schwach koordinierendes Anion ist;

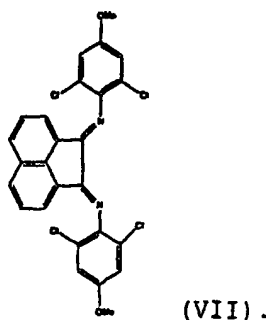
und mit der Maßgabe, daß, wenn die Hydrocarbylierungsverbindung eine andere ist als eine Alkylaluminiumverbindung, enthaltend ein oder mehrere Halogenatome, gebunden an ein Aluminiumatom, oder  $(R^{20}AlO)_q$ , wobei  $R^{20}$  Alkyl ist und q eine positive ganze Zahl ist, (II) vorhanden sein muß, wodurch ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von etwa 20 oder mehr erzeugt wird.

**[0006]** Hier wird eine neue Verbindung mit der Formel



beschrieben, wobei jedes X unabhängig Halogen,  $R^7CO_2$ ,  $R^8COCH=C(O)R^8$  oder  $OR^{18}$  ist, jedes  $R^{18}$  unabhängig Hydrocarbyl ist und  $R^7$ ,  $R^8$  Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, enthaltend von 1 bis 20 Kohlenstoffatome, sind.

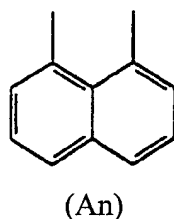
**[0007]** Ebenfalls offenbart wird eine Verbindung der Formel



## EINZELHEITEN DER ERFINDUNG

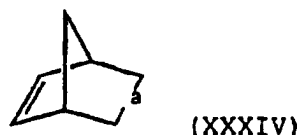
**[0008]** Hier werden bestimmte Begriffe verwendet, um bestimmte chemische Gruppen oder Verbindungen zu definieren. Diese Begriffe werden nachstehend definiert.

- Eine "Hydrocarbylgruppe" ist eine einwertige Gruppe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Wenn nicht anderweitig festgestellt, wird bevorzugt, daß Hydrocarbylgruppen hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten.
- „Substituiertes Hydrocarbyl“ bedeutet hier eine Hydrocarbylgruppe, die eine oder mehrere Substituentengruppen enthält, die unter den Verfahrensbedingungen, denen die Verbindung, die diese Gruppen enthält, unterworfen wird, inert sind. Die Substituentengruppen beeinträchtigen auch das Verfahren im wesentlichen nicht. Wenn nicht anderweitig festgestellt, wird bevorzugt, daß substituierte Hydrocarbylgruppen hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten. Eingeschlossen in die Bedeutung von „substituiert“ sind heteroaromatische Ringe.
- Eine „Alkylaluminiumverbindung“ bedeutet eine Verbindung, bei der mindestens eine Alkylgruppe an ein Aluminiumatom gebunden ist. Andere Gruppen, wie beispielsweise Alkoxid, Sauerstoff und Halogen, können in der Verbindung ebenfalls an Aluminiumatome gebunden sein.
- „Hydrocarbylen“ bedeutet hier eine zweiwertige Gruppe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Typische Hydrocarbylengruppen sind  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2-$  und



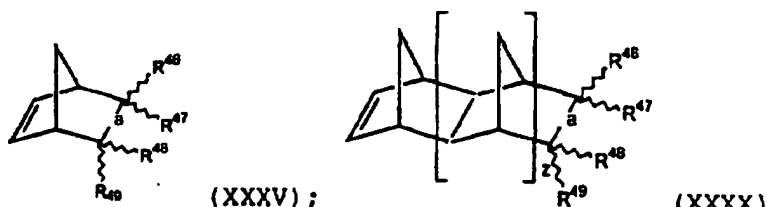
**[0009]** Wenn nicht anderweitig festgestellt, wird bevorzugt, daß Hydrocarbylengruppen hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten.

- „Substituiertes Hydrocarbylen“ bedeutet hier eine Hydrocarbylengruppe, die eine oder mehrere Substituentengruppen enthält, die unter den Verfahrensbedingungen, denen die Verbindung, die diese Gruppen enthält, unterworfen wird, inert sind. Die Substituentengruppen beeinträchtigen auch das Verfahren im wesentlichen nicht. Wenn nicht anderweitig festgestellt, wird bevorzugt, daß substituierte Hydrocarbylgruppen hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten. Eingeschlossen in die Bedeutung von „substituiert“ sind heteroaromatische Ringe.
- „Ein Norbornen“ bedeutet, daß das Monomer dadurch gekennzeichnet ist, daß es in seiner Struktur mindestens eine Norbornen-funktionelle Gruppe enthält, die Norbornadien, wie durch die nachstehende Formel gekennzeichnet, einschließt, welches substituiert oder nicht substituiert sein kann,



wobei „a“ eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt.

**[0010]** Typische Monomere sind die Verbindungen (XXXV) und (XXXX) wie folgt:



wobei R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup>, R<sup>48</sup> und R<sup>49</sup> unabhängig Wasserstoff, Halogen oder Hydrocarbyl sind, mit der Maßgabe, daß, außer wenn die Hydrocarbylgruppe Vinyl ist, wenn eines der Hydrocarbyle Alkenyl ist, es keine endständige Doppelbindung gibt, d. h. die Doppelbindung innen ist; oder R<sup>46</sup> und R<sup>48</sup> zusammengekommen Teil eines carbocyclischen Ringes (gesättigt, ungesättigt oder aromatisch) sind; oder R<sup>46</sup> und R<sup>47</sup> und/oder R<sup>48</sup> und R<sup>49</sup> zusammengekommen eine Alkylidengruppe sind. In diesen Strukturen ist „z“ 1 bis 5.

**[0011]** Zu Beispielen derartiger Norbornene gehören Norbornadien, 2-Norbornen, 5-Methyl-2-norbornen, 5-Hexyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien, Dihydrodicyclopentadien, Tetracyclododecen, Trimere von Cyclopentadien, halogenierte Norbornene, bei denen R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup>, R<sup>48</sup> und R<sup>49</sup> auch Halogen oder vollständig halogenierte Alkylgruppen, wie beispielsweise C<sub>w</sub>F<sub>2w+1</sub>, wobei w 1 bis 20 ist, wie beispielsweise Perfluormethyl und Perfluordecyl, sein können.

**[0012]** Die halogenierten Norbornene können über die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien, einem geeigneten Dienophil, wie beispielsweise F<sub>3</sub>CC≡CCF<sub>3</sub> oder R<sup>49</sup><sub>2</sub>C=CR<sup>49</sup>C<sub>w</sub>F<sub>2w+1</sub>, wobei jedes R<sup>49</sup> unabhängig Wasserstoff oder Fluor ist und w 1 bis 20 ist, synthetisiert werden.

- „Gesättigtes Hydrocarbyl“ bedeutet eine einwertige Gruppe, die nur Wasserstoff und Kohlenstoff enthält, welche keine Nichtsättigung, wie beispielsweise olefinische, acetylenische oder aromatische Gruppen, enthält. Zu Beispielen derartiger Gruppen gehören Alkyl und Cycloalkyl. Wenn nicht anderweitig festgestellt, wird bevorzugt, daß gesättigte Hydrocarbylgruppen hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten.
- „Aryl“ bedeutet einen einwertigen Rest, der aus einem oder mehreren carbocyclischen aromatischen Ringen besteht und bei dem die freie Bindung zu einem Kohlenstoffatom eines aromatischen Ringes geht. „Substituiertes Aryl“ bedeutet eine Arylgruppe, substituiert mit einem oder mehreren Substituenten, welche die Polymerisationsreaktion nicht beeinträchtigen. Phenyl ist eine bevorzugte Arylgruppe für R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup>.
- Hier bedeutet die Gruppe „OTf“ ein Perfluoralkylsulfonatanion, das 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Ein bevorzugtes Perfluoralkylsulfonatanion ist Trifluormethansulfonat (manchmal „Triflat“).
- „α-Olefin“ bedeutet eine Verbindung der Formel CH<sub>2</sub>=CHR<sup>19</sup>, bei der R<sup>19</sup> n-Alkyl oder verzweigtes n-Alkyl, vorzugsweise n-Alkyl, ist.
- „Lineares α-Olefin“ bedeutet eine Verbindung der Formel CH<sub>2</sub>=CHR<sup>19</sup>, bei der R<sup>19</sup> n-Alkyl ist. Es wird bevorzugt, daß das lineare α-Olefin 4 bis 40 Kohlenstoffatome hat.
- Ein „gesättigtes Kohlenstoffatom“ bedeutet ein Kohlenstoffatom, das an andere Atome nur durch Einfachbindungen gebunden ist. Nicht eingeschlossen in gesättigte Kohlenstoffatome sind Kohlenstoffatome, die Teil aromatischer Ringe sind.
- Ein „quaternäres Kohlenstoffatom“ bedeutet ein gesättigtes Kohlenstoffatom, das an keine Wasserstoffatome gebunden ist. Ein bevorzugtes quaternäres Kohlenstoffatom ist an vier andere Kohlenstoffatome gebunden.
- Eine „olefinische Bindung“ bedeutet eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, schließt aber Bindungen in aromatischen Ringen nicht ein.
- Ein „Polymerisationsverfahren“ (und die Polymere, die dabei hergestellt werden) bedeutet hier ein Verfahren, das ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad (DP) von etwa 20 oder mehr, vorzugsweise etwa 40 oder mehr, erzeugt. „DP“ bedeutet die mittlere Anzahl von Wiederholungs(monomer)einheiten in dem Polymer.
- Eine „Metall enthaltende Hydrocarbylierungsverbindung“ bedeutet eine Verbindung, die eine Hydrocarbylgruppe in eine Nickel- oder Palladiumverbindung überführen kann. Eine Form dieser Verbindung wird in der organischen Chemie gewöhnlich Alkylierungsmittel oder -verbindung genannt. Im allgemeinen stellt man sich vor, daß die Hydrocarbylgruppe in der Verbindung als Anion vorhanden ist. Verwendbare Alkylierungsmittel haben die Formel MX<sub>m</sub>R<sup>6</sup><sub>n</sub> oder [Al(OR<sup>11</sup>)<sub>q</sub>], wobei M ein Metall, vorzugsweise Li, Mg, Zn(II), Al oder Sn(IV), ist; jedes X unabhängig F, Cl, Br, I oder OR<sup>12</sup> ist; jedes R<sup>6</sup> unabhängig Hydrocarbyl, enthaltend von 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist; m null oder eine positive ganze Zahl ist und n 1 oder größer ist und m + n die Wertigkeit von M ist und wenn die Wertigkeit von M 1 ist, dann m 0 ist; R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> jeweils unabhängig Hydrocarbyl, vorzugsweise Alkyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, sind und q eine positive ganze Zahl ist. Es wird bevorzugt, daß R<sup>11</sup> Methyl ist.
- Ein „schwach koordinierendes Anion“ bedeutet hier ein Anion, das nicht stark mit einem kationischen Ni-

ckel- oder Palladium-komplex koordiniert. Die koordinierende Fähigkeit derartiger Anionen ist bekannt und ist in der Literatur diskutiert worden, siehe zum Beispiel W. Beck et al., Chem. Rev., Bd. 88, S. 1405–1421 (1988), und S. H. Strauss, Chem. Rev., Bd. 93, S. 927–942 (1993). Zusätzlich zu diesen "traditionellen" schwach koordinierenden Anionen können heterogene Anionen ebenfalls angewendet werden. In diesen Fällen ist die wirkliche Natur des Gegenions schlecht definiert oder unbekannt. Eine breite Vielfalt von heterogenen anorganischen Materialien kann dazu gebracht werden, als nicht-koordinierende Gegenionen zu wirken. Zu Beispielen gehören Aluminiumoxide, Siliciumdioxide, Siliciumdioxid/Aluminiumoxide, Cordierite, Tone,  $\text{MgCl}_2$  und viele andere, die als traditionelle Träger für Ziegler-Natta-Katalysatoren für Olefinpolymerisation verwendet werden. Diese sind im allgemeinen Materialien, die Lewis- oder Brönstedacidität haben. Große Oberfläche ist gewöhnlich erwünscht und oftmals werden diese Materialien durch irgendein Erhitzungsverfahren aktiviert worden sein. Erhitzen kann überschüssiges Oberflächenwasser entfernen und die Oberflächenacidität vom Brönsted- zum Lewistyp umwandeln. Materialien, die in der Regel nicht aktiv sind, können oft durch Oberflächenbehandlung aktiv gemacht werden. Zum Beispiel können ein Oberflächenhydratisiertes Siliciumdioxid, Zinkoxid oder Kohle mit einer Alkylaluminiumverbindung behandelt werden, um die erforderliche Funktionalität bereitzustellen.

**[0013]** Bevorzugte schwach koordinierende Anionen sind  $\text{BAF}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{SbF}_6$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  und  $\text{PF}_6$ . Hier ist  $\text{BAF}$  eine Abkürzung für das Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

**[0014]** Es wird bevorzugt, daß jedes  $\text{R}^{18}$  und  $\text{R}^{19}$  unabhängig Hydrocarbyl ist, jedes  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  unabhängig Hydrocarbyl ist und/oder jedes  $\text{X}$  unabhängig Halogen, stärker bevorzugt Chlor oder Brom, ist. Wenn vorhanden, wird bevorzugt, daß  $\text{R}^{21}$  Trifluormethansulfonat, Phenyl oder Toly ist.

**[0015]** In beiden von den hier beschriebenen Polymerisationsverfahren ist Verbindung (I) oder ein Komplex davon am Anfang vorhanden. In (I) sind  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl, mit der Maßgabe, daß bei sowohl  $\text{R}^2$  als auch  $\text{R}^5$  mindestens eines der Kohlenstoffatome, gebunden an ein Kohlenstoffatom, gebunden direkt an ein Iminostickstoffatom, keine Wasserstoffatome daran gebunden hat. Bei der praktischen Ausführung bedeutet dies, daß in  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$  das Kohlenstoffatom in ortho-Stellung oder angrenzend an das Kohlenstoffatom, das an ein Iminostickstoffatom gebunden ist, substituiert sein muß. Zu geeigneten Gruppen für  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$  gehören 2-Methylphenyl, 2-Phenylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 1-Naphthyl, 1-Methyl-2-naphthyl, 1-Anthracenyl und 9-Anthracenyl. Zu Arylgruppen, die nicht geeignet sind, gehören Phenyl, 2-Naphthyl und 3-Ethylphenyl.

**[0016]** Bevorzugte Kombinationen von Gruppen für  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  sind in der folgenden Tabelle angegeben.

R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-EtPh	Me	Me	2,6-EtPh
2,4,6-MePh	Me	Me	2,4,6-MePh
2,6-MePh	Me	Me	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	An	An	2,6-MePh
2-t-BuPh	An	An	2-t-BuPh
2,5-t-BuPh	An	An	2,5-t-BuPh
2,4,6-MePh	An	An	2,4,6-MePh
2-Cl-6-MePh	Me	Me	2-Cl-6-MePh
2,6-Cl-4-OMePh	Me	Me	2,6-Cl-4-OMePh
2,6-Cl-4-OMePh	An	An	2,6-Cl-4-OMePh
2-i-Pr-6-MePh	An	An	2-i-Pr-6-MePh
2-i-Pr-6-MePh	Me	Me	2-i-Pr-6-MePh
2,6-t-BuPh	H	H	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	Me	Me	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	An	An	2,6-t-BuPh
2-t-BuPh	Me	Me	2-t-BuPh

**[0017]** Hier ist Me Methyl, ist Et Ethyl, ist Pr Propyl, ist Bu Butyl, ist Ph Phenyl, ist OMe Methoxy und ist An 1,8-Naphthyliden. Jede von den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Gruppen kann auch in einer beliebigen Weise gemischt werden, um andere Kombinationen zu erreichen.

**[0018]** In bestimmten Situationen werden „unsymmetrische“  $\alpha$ -Diiminliganden der Formel (I) ebenfalls bevorzugt. Insbesondere wenn R<sup>2</sup> und R<sup>5</sup> Phenyl sind und eines oder beide von diesen in einer derartigen Weise substituiert sind, daß unterschiedlich große Gruppen in der 2- und 6-Position des Phenylrings (der Phenylringe) vorhanden sind, können ungewöhnliche Polymere erzeugt werden, zum Beispiel, wenn eines oder beide von R<sup>2</sup> und R<sup>5</sup> 2-t-Butylphenyl sind. In diesem Zusammenhang kann, wenn R<sup>2</sup> und/oder R<sup>5</sup> „substituiertes“ Phenyl sind, die Substitution nicht nur in den 2- und/oder 6-Positionen, sondern an irgendeiner anderen Position in dem Phenylring sein. Zum Beispiel würden 2,5-Di-t-butylphenyl und 2-t-Butyl-4,6-dichlorphenyl in substituiertes Phenyl eingeschlossen sein.

**[0019]** Der sterische Effekt verschiedenartiger Gruppierungen ist durch einen Parameter, genannt E<sub>s</sub>, quantifiziert worden, siehe R. W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., Bd. 74, S. 3120–3128, und M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry (Sterische Effekte in der organischen Chemie), John Wiley & Sons, New York, 1956, S. 598–603. Für die Zwecke hier sind die E<sub>s</sub>-Werte diejenigen für o-substituierte Benzoate, die in diesen Publikationen beschrieben sind. Wenn der Wert für E<sub>s</sub> für eine spezielle Gruppe nicht bekannt ist, kann er durch

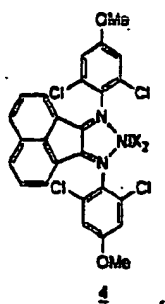
Verfahren, die in diesen Publikationen beschrieben sind, bestimmt werden. Für die Zwecke hier wird definiert, daß der Wert für Wasserstoff der gleiche wie für Methyl ist. Es wird bevorzugt, daß der Unterschied in  $E_s$ , wenn  $R^2$  (und vorzugsweise auch  $R^5$ ) Phenyl ist, zwischen den Gruppen, die in den 2- und 6-Positionen des Phenylrings substituiert sind, mindestens 0,15, stärker bevorzugt mindestens etwa 0,20 und besonders bevorzugt etwa 0,6 oder mehr beträgt. Diese Phenylgruppen können unsubstituiert oder in irgendeiner anderen Weise in den 3-, 4- oder 5-Positionen substituiert sein. Diese Unterschiede in  $E_s$  werden in (I) und in beiden von den Polymerisationsverfahren hier bevorzugt.

**[0020]** Es ist für den Fachmann selbstverständlich, daß nicht jede mögliche Verbindung (I) oder ihr Ni- oder Pd-Komplex in Polymerisationen von jedem hier aufgeführten Olefin aktiv sein wird, aber daß die übergroße Mehrheit in solchen Polymerisationen aktiv sein wird. Spezielle sterische oder elektronische Merkmale bei (I), vereint mit der Struktur des Olefins, können in einigen Fällen die Polymerisation verhindern. Aber die Bestimmung, ob ein spezielles  $\alpha$ -Diimin oder sein Ni- oder Pd-Komplex in der Polymerisation mit einem bestimmten Olefin aktiv ist, erfordert zum Bestimmen minimales Experimentieren, siehe zum Beispiel die Polymerisationsbeispiele hier.

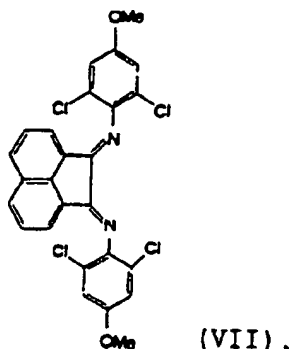
**[0021]** Bevorzugte Olefine in beiden Polymerisationen sind eines oder mehrere von Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Penten, 1-Tetradecen, Norbornen und Cyclopenten, wobei Ethylen, Propen und Cyclopenten stärker bevorzugt werden. Ethylen und Cyclopenten (allein als Homopolymere) werden besonders bevorzugt. Ein anderer bevorzugter Typ von Olefin ist ein  $\alpha$ -Olefin und ein lineares  $\alpha$ -Olefin wird besonders bevorzugt. Wenn Norbornen als Monomer verwendet wird, wird bevorzugt, daß es das einzige vorhandene Olefin ist.

**[0022]** Statistische Copolymere können mit diesen Polymerisationsverfahren durch die simultane Polymerisation von 2 oder mehreren Olefinen hergestellt werden. Blockcopolymere können (speziell bei Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur, vorzugsweise etwa  $-30^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$ ) durch aufeinanderfolgende Polymerisation des Monomers (der Monomere) von jedem Block in dem Polymer hergestellt werden.

**[0023]** Es ist gefunden worden, daß Verbindung 4



wenn sie für die Polymerisation von Cyclopenten verwendet wird, ein leicht zu bearbeitendes Cyclopenten ergibt, wobei der höchste Schmelzpunkt erreicht wird. X ist vorzugsweise Chlor oder Brom. Diese Verbindung kann in dem ersten Polymerisationsverfahren verwendet werden. Sie wird aus Verbindung (VII) hergestellt oder (VII) kann in dem zweiten Polymerisationsverfahren direkt verwendet werden.



**[0024]** In sowohl 4 als auch (VII) kann die Methoxygruppe durch eine Alkoxygruppe ersetzt werden, wobei die Alkoxygruppe 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

**[0025]** Die Temperatur, bei der die Polymerisationsverfahren ausgeführt werden, beträgt etwa  $-100^\circ\text{C}$  bis

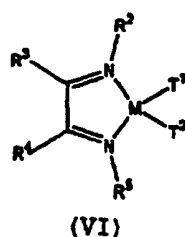


etwa +200°C, vorzugsweise etwa 0°C bis etwa 150°C, stärker bevorzugt etwa 25°C bis etwa 100°C. Der Druck, bei dem die Polymerisation ausgeführt wird (für ein gasförmiges Monomer), ist nicht kritisch, wobei Atmosphärendruck bis etwa 275 MPa ein geeigneter Bereich ist. Der Druck kann die Mikrostruktur des erzeugten Polyolefins beeinflussen.

**[0026]** Eine bevorzugte Verbindung (II) ist  $(C_6F_5)_3B$ . Wenn (II)  $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$  ist, wird bevorzugt, daß alle von  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  Phenyl sind. Es ist für den Fachmann selbstverständlich, daß (II) vorzugsweise eine Verbindung vom Lewisäure-Typ ist.

**[0027]** In dem zweiten Polymerisationsverfahren muß, wenn eine Hydrocarbylierungsverbindung eine andere als eine Alkylaluminiumverbindung, enthaltend ein oder mehrere Halogenatome, gebunden an ein Aluminiumatom oder ein Alkylaluminoxan, ist, (II) vorhanden sein. So muß, wenn die Hydrocarbylierungsverbindung  $R_3Al$  ist, (II) vorhanden sein. Wenn die Hydrocarbylierungsverbindung  $R_2AlBr$ ,  $AlCl_3$  oder „ $AlO$ “ ist, kann (II) gegebenenfalls vorhanden sein (R ist in diesen zwei letzten Sätzen Alkyl).

**[0028]** In dem ersten Verfahren ist, wenn ein  $Ni[II]$ - oder  $Pd[II]$ -Komplex von (I) verwendet wird, eine bevorzugte Struktur für den Komplex



wobei M Ni oder Pd ist,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  wie vorstehend definiert sind und  $T^1$  und  $T^2$  jeweils unabhängig Halogen,  $R^7CO_2$ ,  $R^8COCH=C(O)R^8$  und  $OR^{18}$  sind, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^{18}$  wie vorstehend definiert sind. Es wird bevorzugt, daß  $T^1$  und  $T^2$  Chlor und/oder Brom sind.

**[0029]** In beiden Polymerisationsverfahren sind die Molverhältnisse der verschiedenen Bestandteile nicht kritisch, aber für gute Ausbeuten des Polymers und/oder zur Minimierung der Kosten der Bestandteile werden bestimmte Verhältnisse bevorzugt. In dem ersten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt, daß das Verhältnis der Anzahl der Mole von Olefin : vorhandenen „Molen“ von Pd oder Ni größer als 3000, vorzugsweise etwa 5000 oder mehr, ist. Das Molverhältnis (II) : Pd oder Ni beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis zu etwa 10, stärker bevorzugt etwa 1 bis etwa 5. Das Molverhältnis Hydrocarbylierungsverbindung : Pd oder Ni beträgt in dem zweiten Polymerisationsverfahren, wenn (II) nicht vorhanden ist, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 200, stärker bevorzugt etwa 20 bis etwa 100. In dem ersten Polymerisationsverfahren oder in dem zweiten Polymerisationsverfahren, wenn (II) vorhanden ist, beträgt das Molverhältnis Hydrocarbylierungsverbindung : Pd oder Ni vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 20, stärker bevorzugt etwa 1 bis etwa 10.

**[0030]** Wenn die Bestandteile für die Polymerisation zuerst gemischt werden, um die Polymerisation zu initiieren, wird bevorzugt, daß sie in einem flüssigen Medium gemischt werden, vorzugsweise einem flüssigen Medium, in dem mindestens einer der Bestandteile, der ein anderer als Olefin ist, zumindest etwas löslich ist. Zum Beispiel kann die Polymerisation von Cyclopenten in reinem Cyclopenten oder in einem Gemisch von 1,2,4-Trichlorbenzol und Cyclopenten ausgeführt werden. Die Polymerisation selbst kann dann in Lösung (das Polymer ist in dem Medium löslich), Aufschlämmung oder sogar der Gasphase mit Tröpfchen, enthaltend den aktiven Katalysator, suspendiert in zum Beispiel gasförmigem Olefin, ausgeführt werden.

**[0031]** Die Polymerisation kann auf einem der üblichen Wege, wie beispielsweise als chargenmäßiger, halbchargenmäßiger oder kontinuierlicher Arbeitsgang, ausgeführt werden. Der letztere kann zum Beispiel ein kontinuierlicher Rührtankreaktor sein, der auf dem Fachgebiet bekannt ist.

**[0032]** Diese Polymerisationsverfahren haben Vorteile gegenüber denjenigen Verfahren, die von L. K. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., Bd. 117, S. 6414–6415 (1995), und von L. K. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., Bd. 118, S. 267–268 (1996), berichtet wurden. Für das erste Polymerisationsverfahren verringert die Anwesenheit von (II) die Menge von Alkylaluminiumverbindung, die zu dem Verfahren hinzugegeben werden muß, um gute Polymerausbeuten zu erreichen, und/oder die Ni- oder Pd-Verbindung, die verwendet wird, ist relativ stabil und kann deshalb für lange Zeiträume aufbewahrt und/oder unter Umgebungsbedingungen (z. B. wird keine Kühlung benötigt) verwendet werden. Zusätzlich zu den für das erste Polymerisationsverfahren beschriebenen Vorteilen erfordert die zweite Polymerisation keine vorherige Herstellung eines Komplexes von Ni oder Pd mit

(I), sondern vielmehr sind die verwendeten Ni- oder Pd-Verbindungen leicht erhältlich und relativ stabil. Den Ni- oder Pd-Komplex von (I) nicht in einem gesonderten Schritt herstellen zu müssen, ist ebenfalls ökonomisch vorteilhaft.

**[0033]** In den Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

DSC – Differentialscanningkalorimetrie

Et – Ethyl

Me – Methyl

MMAO – modifiziertes Methylaluminoxan

OAc – Acetat

Pr – Propyl

Tg – Glasübergangstemperatur

Tm – Schmelzpunkt

## BEISPIELE

**[0034]** Cyclopenten wurde durch Durchfluß durch eine Säule mit 5-Å-Molekularsieben, nachfolgend Durchfluß durch eine Säule mit Aluminiumoxid und schließlich Destillation unter Stickstoff von Natriummetall gereinigt.

**[0035]** Modifiziertes Methylaluminoxan  $[(MeAlO)_n]$ , das in diesen Versuchen verwendet wurde, wurde von Akzo als 6,7 gew.-%ige Lösung in Toluol gekauft. Das Methylaluminoxan war durch Ersetzen von etwa 25 Molprozent der Methylgruppen mit Isobutylgruppen modifiziert.

## BEISPIELE 1–18 UND VERGLEICHBSBEISPIELE A–L

**[0036]** Die folgende allgemeine Verfahrensweise wurde mit den nachstehenden Verbindungen 1–6 angewandt. In einem mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten wurde der Katalysator in Cyclopenten suspendiert (Molverhältnis = 10000 : 1, wenn nicht anderweitig vermerkt). (II) und die Hydrocarbylierungsverbindung (HCC) wurden dann in schneller Folge hinzugesetzt; die Molverhältnisse, die auf Nickel oder Palladium basierten, sind in Tabelle 1 vermerkt. Wenn nicht anderweitig vermerkt, wurde (II) dem Reaktionsgemisch vor der HCC zugegeben. Das resultierende Gemisch wurde bei Umgebungstemperatur unter Stickstoff gerührt; in einigen Fällen war es wegen der Menge von ausgefallenem Polymer unmöglich, die Reaktion für mehr als einige Tage zu rühren. Nach der Anzahl von Tagen, die in Tabelle 1 angegeben ist, wurde die Reaktion abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol vollständig ausgefällt. Das Polymer wurde dann auf einer Fritte mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und getrocknet. Die Gesamtzahl der Umwandlungen für jede Reaktion (polymerisierte Mole Cyclopenten pro Mol Ni oder Pd) ist in Tabelle 1 angegeben.

**[0037]** Es ist aus Tabelle 1 ersichtlich, daß die Zugabe von (II), wie beispielsweise  $B(C_6F_5)_3$  und  $AlCl_3$ , die erfolgreiche Verwendung von Alkylierungsmitteln, wie beispielsweise  $AlMe_3$ ,  $AlEt_3$ ,  $Al(OEt)Et_2$  und  $ZnEt_2$ , erlaubt; in Abwesenheit von (II) wird kein Produkt beobachtet.

**[0038]** DSC-Werte für mehrere Proben sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Im allgemeinen sind die Schmelzpunkte breit und die angegebenen Tm-Werte stellen das ungefähre Ende des Schmelzübergangs dar.

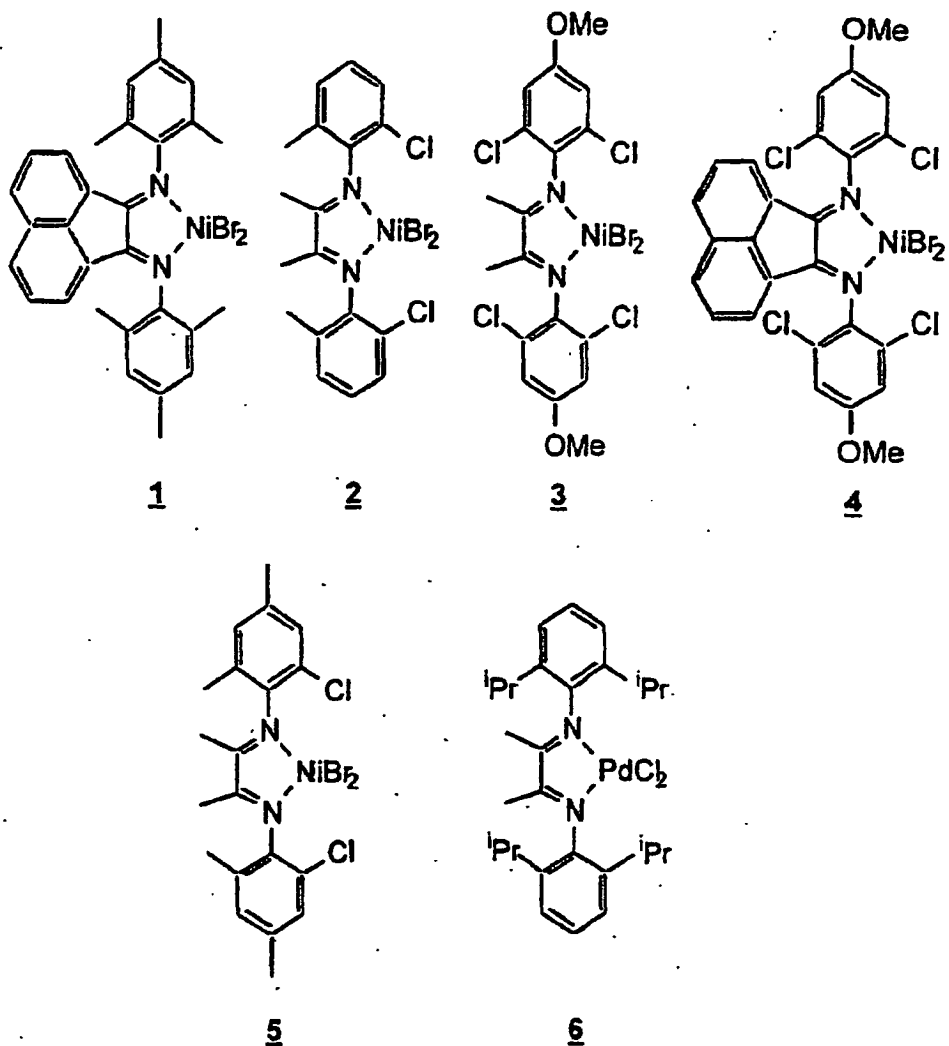


TABELLE 1

Beispiel	Ni- oder Pd-Verbindung	HCC (Äquiv.)	(II) (Äquiv.)	Umwandlungen <sup>a</sup> (Tage)	Schmelz-index <sup>b</sup>
1	1	EtAlCl <sub>2</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	1833 (7)	7,6
2 <sup>c</sup>	1	EtAlCl <sub>2</sub> (3)	(Ph <sub>3</sub> C)BF <sub>4</sub> (3)	1827 (7)	78
A	1	EtAlCl <sub>2</sub> (50)	----	1760 (7)	
B	1	EtAlCl <sub>2</sub> (3)	----	846 (7)	8,4
3	1	AlEt <sub>3</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	3680 (7)	14
C	1	AlEt <sub>3</sub> (3)	----	0 (5)	
4	1	AlEt <sub>3</sub> (3)	AlCl <sub>3</sub> (50)	6031 (7)	hoch <sup>c</sup>
5	1	AlEt <sub>3</sub> (3)	AlCl <sub>3</sub> (3)	1398 (7)	6,2
6	1	AlEt <sub>3</sub> (3)	Al(OTf) <sub>3</sub> (50)	950 (7)	54
7	1	AlEt <sub>3</sub> (3)	AlBr <sub>3</sub> (50)	7624 (7)	hoch <sup>c</sup>
8	1	AlMe <sub>3</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	4325 (7)	14
D	1	AlMe <sub>3</sub> (50)	----	0 (7)	
9 <sup>c</sup>	1	Al(OEt)Et <sub>2</sub> (5)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (5)	4232 (7)	9,6

Beispiel	Ni- oder Pd- Verbindung	HCC (Äquiv.)	(II) (Äquiv.)	Umwandlungen <sup>a</sup> (Tage)	Schmelz- index <sup>b</sup>
E	1	Al(OEt)Et <sub>2</sub> (5)	----	0 (6)	
10	1	ZnEt <sub>2</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	2880 (7)	19
F	1	ZnEt <sub>2</sub> (3)	----	0 (8)	
11	2	AlEt <sub>3</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	5660 (7)	2,1
G <sup>g</sup>	2	(MeAlO) <sub>n</sub> (100)	----	1195 (5)	7,6
12	2	EtAlCl <sub>2</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	3250 (7)	1,7
H <sup>h</sup>	2	EtAlCl <sub>2</sub> (50)	----	5230 (8)	3,6
13	2	AlEt <sub>3</sub> (3)	AlCl <sub>3</sub> (50)	4718 (7)	hoch <sup>c</sup>
14 <sup>e</sup>	2	Al(OEt)Et <sub>2</sub> (5)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (5)	4688 (7)	2,4
15	3	AlEt <sub>3</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	2514 (7)	1,0
I	3	(MeAlO) <sub>n</sub> (100)	----	2020 (7)	
J	3	EtAlCl <sub>2</sub> (50)	----	5000 (2)	
16	4	AlEt <sub>3</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	3770 (7)	
K	4	EtAlCl <sub>2</sub> (50)	----	7210 (7)	
L	4	(MeAlO) <sub>n</sub> (100)	----	845 (7)	
17	5	ZnEt <sub>2</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	3462 (7)	0,9 <sup>f</sup>
18	6	AlEt <sub>3</sub> (3)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	1243 (7)	niedrig <sup>d</sup>

<sup>a</sup>"Umwandlungen" = Moläquivalente von Monomer, polymerisiert pro Moläquivalent von Ni oder Pd

<sup>b</sup>Schmelzindizes wurden mit 8,5-kg-Gewichten bei 300°C durchgeführt. Der MI-Wert in Tabelle 1 ist definiert als die Masse von Polymer (in Gramm), die in 10 Minuten extrudiert wird. Die Auslaßöffnung war 2,095 mm im Durchmesser und 8,000 mm lang. Der MI-Wert steht in umgekehrtem Verhältnis zu dem Molekulargewicht des Polymers.

<sup>c</sup>Der Schmelzindexwert ist zu hoch, um genau aufgezeichnet zu werden; zeigt ein Polymer mit relativ niedrigem Molekulargewicht an.

<sup>d</sup>Der Schmelzindexwert ist zu niedrig, um bequem aufgezeichnet zu werden; zeigt relativ hohes Molekulargewicht an.

<sup>e</sup>In diesem Beispiel wurde das Alkylierungsmittel dem Reaktionsgemisch vor der Lewissäure zugegeben.

<sup>f</sup>MI bei 275°C aufgezeichnet.

<sup>g</sup>Cyclopenten : Ni = 5000 : 1

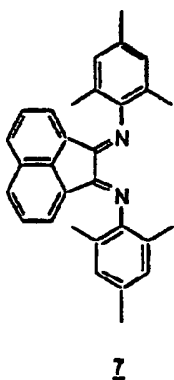
<sup>h</sup>Cyclopenten : Ni = 15000 : 1

TABELLE 2

Beispiel	~Tm (Ende) °C	ΔHf (J/g)
1	285	17
2	260	6
B	285	8
3	277	12
6	280	15
9	280	22
10	280	24
11	265	16
12	255	12
H	260	17
14	263	15
15	290	18
I	291	18
J	291	31
16	325	32
K	335	9
17	275	22

## BEISPIEL 19

**[0039]** Dieses Beispiel demonstriert die Verwendung von  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  ( $\text{acac} = \text{MeCOCH}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ) als Vorprodukt für die Cyclopenten-Polymerisation. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurde  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (4 mg, 0,015 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147 mmol) gelöst, wobei sich eine blaß grünblaue Lösung ergab. Zu dieser wurde 7 (6 mg, 0,015 mmol) hinzugegeben. Zu der resultierenden orangen Lösung wurde  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol) hinzugegeben, wobei sich eine violette Lösung ergab. Schließlich wurden 1,9 M  $\text{AlEt}_3$  in Toluol (24 µl, 0,045 mmol) zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die resultierende magentafarbene Lösung wurde bei Umgebungstemperatur für ~3 Tage mit einem Magnetrührstab gerührt; am Ende dieser Zeit konnte die Reaktion wegen der Menge von Polycyclopenten, die ausgefallen war, nicht länger gerührt werden. Sieben Tage nach der Zugabe von  $\text{AlEt}_3$  wurde das Reaktionsgemisch abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 4,00 g Polycyclopenten geliefert wurden. DSC: Tm (Ende)  $\approx 290^\circ\text{C}$  (19 J/g). Dieses Material wurde bei  $300^\circ\text{C}$  gepreßt, wobei sich eine klare zähe Folie ergab.

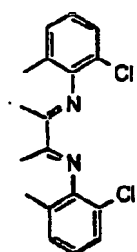


## VERGLEICHBSBEISPIEL M

**[0040]** Dieser Versuch war identisch mit Beispiel 19, außer daß  $B(C_6F_5)_3$  nicht vorhanden war. Methanol wurde zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, nachdem es 7 Tage bei Umgebungstemperatur gerührt worden war; es fiel kein Polycyclopenten aus. Dies demonstriert, daß (II)  $[B(C_6F_5)_3]$  in 19] der Aktivität wegen vorhanden sein muß, wenn  $AlEt_3$  als Alkylierungsmittel verwendet wird.

## BEISPIEL 20

**[0041]** Dieses Beispiel demonstriert weiterhin die Verwendung von  $Ni(acac)_2$  als Katalysatorvorprodukt. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $Ni(acac)_2$  (4 mg, 0,015 mmol) und 8 (5 mg, 0,015 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147 mmol) gelöst, wobei sich eine blaßgelbe Lösung ergab. Zu dieser wurde  $B(C_6F_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol), nachfolgend 1,9 M  $AlEt_3$  in Toluol (24 µl, 0,045 mmol) hinzugegeben. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde bei Umgebungstemperatur für 7 Tage mit einem Magnetrührstab gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 3,19 g Polycyclopenten geliefert wurden. DSC:  $T_m$  (Ende)  $\approx 270^\circ C$  (20 J/g).



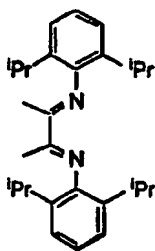
8

## BEISPIEL 21

**[0042]** Dieses Beispiel demonstriert die Verwendung von  $Ni[O_2C(CH_2)_6CH_3]_2$  als Katalysatorvorprodukt. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $Ni[O_2C(CH_2)_6CH_3]_2$  (5 mg, 0,015 mmol) und 7 (6 mg, 0,015 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147 mmol) gelöst, wobei sich eine orangefarbene Lösung ergab. Zu dieser wurde  $B(C_6F_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol), nachfolgend 1,9 M  $AlEt_3$  in Toluol (24 µl, 0,045 mmol) hinzugegeben. Die resultierende magentafarbene Lösung wurde bei Umgebungstemperatur für 7 Tage mit einem Magnetrührstab gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 1,6 g Polycyclopenten geliefert wurden.

## BEISPIEL 22

**[0043]** Dieses Beispiel demonstriert die Verwendung von  $Pd(OAc)_2$  (OAc ist Acetat) als Katalysatorvorprodukt. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $Pd(OAc)_2$  (3 mg, 0,013 mmol) und 9 (297 mg, 0,735 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147 mmol) gelöst. Dazu wurde  $B(C_6F_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol), nachfolgend 1,9 M  $AlEt_3$  in Toluol (24 µl, 0,045 mmol) gegeben. Die resultierende trübe, gelbe Lösung wurde bei Umgebungstemperatur mit einem Magnetrührstab gerührt. Sechszwanzig Stunden nach der Zugabe von  $AlEt_3$  wurde das Reaktionsgemisch abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 3,48 g Polycyclopenten geliefert wurden. DSC:  $T_m$  (Ende) =  $250^\circ C$  (24 J/g);  $T_g$  =  $100,4^\circ C$ . Dieses Material wurde bei  $300^\circ C$  gepreßt, wobei sich eine zähe Folie ergab.



9.

## BEISPIEL 23

**[0044]** Dieses Beispiel demonstriert die Synthese von  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr}$  ( $\text{Ar}$  = 2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl). 2,6-Dichlor-4-methoxyanilin (0,767 g, 4 mmol) und Biacetyl (0,172 g, 2 mmol) wurden in 10 ml wasserfreiem Methanol vereinigt, das 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure enthielt. Nach 48 Stunden wurde das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert, mit einem 10 : 1-Hexan/Methanol-Gemisch gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei sich 0,476 g Feststoff ergaben (55% Ausbeute).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz): 2,1 (s,  $-\text{CH}_3$ , 6H); 3,8 (s,  $-\text{OCH}_3$ , 6H); 7,0 (s, aromatisches H, 4H).

## BEISPIEL 24

**[0045]** Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung von  $(\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr})\text{NiBr}_2$  ( $\text{Ar}$  = 2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl), 3.  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr}$  ( $\text{Ar}$  = 2,4,6-Trimethylphenyl) (0,132 g, 0,304 mmol) wurde mit  $\text{NiBr}_2 \cdot (1,2\text{-Dimethoxyethan})$  (0,094 g, 0,304 mmol) in 4,6 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter Stickstoff in einer Trockenbox vereinigt. Nach 168 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel von dem dunkelpurpurnen kristallinen Produkt abdekantiert. Das Produkt wurde 3 × mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

## BEISPIEL 25

**[0046]** Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung von  $\text{ArN}=\text{C}(\text{An})\text{C}(\text{An})=\text{NAr}$  ( $\text{Ar}$  = 2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl). 2,6-Dichlor-4-methoxyanilin (2,18 g, 11,35 mmol) und Acenaphthenchinon (1,03 g, 5,63 mmol) wurden in 20 ml wasserfreiem Methanol vereinigt, das 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure enthielt. Nach 48 Stunden wurde das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert, mit Hexan, nachfolgend Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei sich 2,47 g Feststoff ergaben.  $^1\text{H-NMR}$  zeigte, daß dieses Produkt ein 3 : 1-Gemisch des gewünschten Diimins und des Monoimins war. Ein Teil dieses Feststoffs (1,89 g) wurde mit 0,42 g (2,19 mmol) zusätzlichem 2,6-Dichlor-4-methoxyanilin in einem Gemisch von Methanol (20 ml) und Chloroform (5 ml) vereinigt, das 2 Tropfen Ameisensäure enthielt. Das Gemisch wurde 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht auf 25°C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit Hexan, nachfolgend Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei sich 1,70 g Feststoff ergaben. TLC zeigte, daß dies ein Gemisch von zwei Verbindungen war. Ein Teil des Feststoffs (1,50 g) wurde durch Säulenchromatographie auf Silicagel 60 gereinigt. Das Rohmaterial wurde als Chloroformlösung auf die Säule aufgegeben und dann mit Toluol eluiert. Die erste Bande (0,96 g nach Verdampfung des Lösungsmittels) war das gewünschte Diimin.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz): 3,77, 3,80, 3,88 (Singulette,  $-\text{OMe}$ , Gesamtfläche = 6,1H); 6,8–8,3 (aromatisches H, Gesamtfläche = 9,9H). Die drei Methoxypeaks sind wegen der langsamen Rotation um die  $\text{N}=\text{C}$ -Bindung auf der NMR-Zeitskala mit Isomeren übereinstimmend.

## BEISPIEL 26

**[0047]** Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung von  $(\text{ArN}=\text{C}(\text{An})\text{C}(\text{An})=\text{NAr})\text{NiBr}_2$  ( $\text{Ar}$  = 2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl), 4.  $\text{ArN}=\text{C}(\text{An})\text{C}(\text{An})=\text{NAr}$  ( $\text{Ar}$  = 2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl) (0,23 g) wurde mit  $\text{NiBr}_2 \cdot (1,2\text{-Dimethoxyethan})$  (0,136 g) in 7,5 ml wasserfreiem Methylenchlorid vereinigt. Die Reaktion wurde für 24 Stunden geschüttelt. Etwa 2/3 des Lösungsmittels wurden durch Verdampfung entfernt. Das ausgefallene Produkt wurde durch Filtration auf einer Glasfritte isoliert, mit Pentan auf der Fritte gewaschen und im Vakuum getrocknet.

## BEISPIEL 27

**[0048]** Dieses Beispiel demonstriert die Synthese von  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr}$  ( $\text{Ar}$  = 2-Chlor-6-methylphenyl), welches verwendet wurde, um den Katalysator 2 zu synthetisieren. 2-Chlor-6-methylanilin (5,66 g, 40,0 mmol), Biacetyl (1,72 g, 20,0 mmol) wurden in Methanol (10 ml) gelöst. Dazu wurden 2–3 Tropfen Ameisen-

säure gegeben. Das Gemisch wurde für 8–9 Stunden zum Rückfluß gebracht. Das Lösungsmittel wurde dann entfernt, wobei ein Öl geliefert wurde. Das Öl wurde durch Chromatographie auf einer Silicagelsäule gereinigt. Die erste Bande, nach Entfernung des Lösungsmittels, kristallisierte, wobei sich ein hellgelber Feststoff ergab. Der Feststoff wurde mit einer kleinen Menge von Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei 0,5 g Produkt geliefert wurden (7,5%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,3 (d, 2H); 7,15 (d, 2H); 6,98 (t, 2H); 2,10 (m, 12H).

**[0049]** 2 wurde aus (Dimethoxyethan)NiBr<sub>2</sub> und dem vorstehenden Liganden in einer Weise analog derjenigen, die in den Beispielen 24 und 26 beschrieben ist, hergestellt.

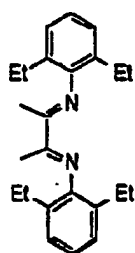
#### BEISPIEL 28

**[0050]** Dieses Beispiel demonstriert die Synthese von  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr}$  (Ar = 2-Chlor-4,6-dimethylphenyl), welches verwendet wurde, um 5 zu synthetisieren. 2-Chlor-4,6-dimethylanilin (12,45 g, 80,0 mmol) und Biacetyl (3,44 g, 40,0 mmol) wurden in Methanol (10 ml) gelöst. Dazu wurden 2–3 Tropfen Ameisensäure gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht zum Rückfluß gebracht. Das Lösungsmittel wurde dann entfernt, wobei ein Öl geliefert wurde. Das Öl wurde durch Chromatographie auf einer Silicagelsäule gereinigt. Die erste Bande, nach Entfernung des Lösungsmittels, kristallisierte, wobei sich ein gelber Feststoff ergab, der als das gewünschte Produkt identifiziert wurde (0,71 g, %)  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 7,10 (s, 2H); 6,95 (s, 2H); 2,30 (s, 6H); 2,10 (s, 6H); 2,07 (s, 6H).

**[0051]** 5 wurde aus (Dimethoxyethan)NiBr<sub>2</sub> und dem vorstehenden Liganden in einer Weise analog derjenigen, die in den Beispielen 24 und 26 beschrieben ist, hergestellt.

#### BEISPIEL 29

**[0052]** Dieses Beispiel demonstriert weiterhin die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysatorvorprodukt. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3 mg, 0,013 mmol) und 10 (256 mg, 0,735 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147,0 mmol) gelöst. Dazu wurde  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol), nachfolgend 1,9 M  $\text{AlEt}_3$  in Toluol (24  $\mu\text{l}$ , 0,045 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Magnetrührstab bei Umgebungstemperatur für ungefähr 5 h gerührt, nach welcher Zeit es wegen der Menge von ausgefallenem Polymer nicht länger gerührt werden konnte. Sieben Tage nach der Zugabe von  $\text{AlEt}_3$  wurde das Reaktionsgemisch abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 1,99 g Polycyclopenten geliefert wurden. Der Schmelzindex dieser Probe unter den gleichen Bedingungen, wie sie in Tabelle 1 beschrieben sind, betrug 0,37.



**10**

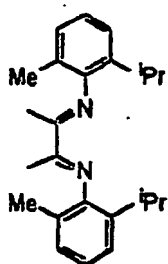
#### BEISPIEL 30

**[0053]** Dieses Beispiel demonstriert die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysatorvorprodukt in Anwesenheit von MMAO als der Hydrocarbylierungsverbindung. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3 mg, 0,013 mmol) und 10 (256 mg, 0,735 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147 mmol) gelöst. Dazu wurden 6,7 Gew.-% MMAO in Toluol (0,700 ml, 1,47 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur sieben Tage lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 0,47 g Polycyclopenten geliefert wurden. Der Schmelzindex dieser Probe unter den gleichen Bedingungen, wie sie in Tabelle 1 beschrieben sind, betrug 16.



## BEISPIEL 31

**[0054]** Dieses Beispiel demonstriert weiterhin die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysatorvorprodukt. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3 mg, 0,013 mmol) und 11 (116 mg, 0,334 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147 mmol) gelöst. Dazu wurde  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol), nachfolgend 1,9 M  $\text{AlEt}_3$  in Toluol (24  $\mu\text{l}$ , 0,045 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur mit einem Magnetrührstab gerührt; nach mehreren Stunden konnte es wegen der Menge von ausgefallenem Polymer nicht länger gerührt werden. Drei Tage nach der Zugabe von  $\text{AlEt}_3$  wurde das Reaktionsgemisch abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 3,36 g Polycyclopenten geliefert wurden.

**11**

## BEISPIEL 32

**[0055]** Dieses Beispiel demonstriert die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  [ $\text{acac} = \text{MeCOCH}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ] als Katalysatorvorprodukt. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurden  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (4,5 mg, 0,015 mmol) und 11 (128 g, 0,368 mmol) in Cyclopenten (10,0 g, 147,0 mmol) gelöst. Dazu wurde  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (23 mg, 0,045 mmol), nachfolgend 1,9 M  $\text{AlEt}_3$  in Toluol (24  $\mu\text{l}$ , 0,045 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur mit einem Magnetrührstab gerührt; nach fünf Stunden konnte es wegen der Menge von ausgefallenem Polymer nicht länger gerührt werden. Drei Tage nach der Zugabe von  $\text{AlEt}_3$  wurde das Reaktionsgemisch abgeschreckt und das Polymer durch Zugabe von iso-Propanol und Methanol unter Luft vollständig ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde mit Methanol/HCl und dann Aceton gewaschen und dann getrocknet, wobei 4,84 g Polycyclopenten geliefert wurden.

## BEISPIEL 33

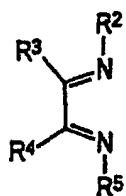
**[0056]** Dieses Beispiel demonstriert die Polymerisation von 1-Hexen. In einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox wurde 6 (28 mg, 0,048 mmol) in 1-Hexen (2,00 g, 23,8 mmol) suspendiert. Dazu wurde  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (73 mg, 0,14 mmol), nachfolgend 1,9 M  $\text{AlEt}_3$  in Toluol (75  $\mu\text{l}$ , 0,14 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Zugabe von  $\text{AlEt}_3$  merklich warm und viskos. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und dann durch Zugabe von iso-Propanol unter Luft abgeschreckt. Das Polymer wurde durch Zugabe von Methanol/HCl vollständig ausgefällt und getrocknet, wobei 0,69 g Poly(1-hexen) als extrem viskoses Öl geliefert wurden. Olefinendgruppen konnten in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers bei Raumtemperatur, aufgezeichnet in  $\text{CDCl}_3$ , nicht nachgewiesen werden.

## VERGLEICHBSBEISPIEL N

**[0057]** Dieses Beispiel war identisch mit Beispiel 33, außer daß  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  nicht vorhanden war. Methanol wurde zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, nachdem es über Nacht bei Umgebungstemperatur gerührt worden war; es fiel kein Poly(1-hexen) aus. Dies demonstriert, daß in dieser Reaktion (II) der Aktivität wegen vorhanden sein muß, wenn  $\text{AlEt}_3$  als Alkylierungsmittel verwendet wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren für die Polymerisation von Olefinen, umfassend Inkontaktbringen, bei einer Temperatur von etwa  $-100^\circ\text{C}$  bis etwa  $+200^\circ\text{C}$ , von einem Ni(II)- oder Pd(II)-Komplex von (I),



(I)

einer Metall enthaltenden Hydrocarbylierungsverbindung, welche eine Hydrocarbylgruppe in eine Nickel- oder Palladiumverbindung überführen kann, und einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $B(C_6F_5)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $Al(OTf)_3$  und  $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$ , mit einem Olefin, wobei:

das Olefin aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, einem Olefin der Formel  $R^{17}CH=CH_2$  oder  $R^{17}CH=CHR^{17}$ , Cyclobuten, Cyclopenten und einem Norbornen, ausgewählt ist;

OTf ein Perfluoralkylsulfonatanion, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, bedeutet;

$R^2$  und  $R^5$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind, mit der Maßgabe, daß in sowohl  $R^2$  als auch  $R^5$  mindestens eines von den Kohlenstoffatomen, gebunden an ein Kohlenstoffatom, gebunden direkt an ein Iminostickstoffatom, keine daran gebundenen Wasserstoffatome hat;

$R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl sind oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, wobei ein carbocyclischer Ring erzeugt wird;

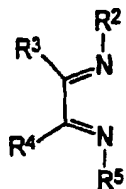
$R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind;

jedes  $R^{17}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist, mit der Maßgabe, daß eine olefinische Bindung in dem Olefin von einer anderen olefinischen Bindung oder einem aromatischen Ring durch ein quaternäres Kohlenstoffatom oder mindestens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist; und

Y ein schwach koordinierendes Anion ist,

wodurch ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von etwa 20 oder mehr erzeugt wird.

2. Verfahren für die Polymerisation von Olefinen, umfassend Inkontaktbringen von einem Ni(II)- oder Pd(II)-Salz mit (I),



(I)

einer Metall enthaltenden Hydrocarbylierungsverbindung, welche eine Hydrocarbylgruppe in eine Nickel- oder Palladiumverbindung überführen kann, und gegebenenfalls einer Verbindung (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $B(C_6F_5)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $Al(OTf)_3$  und  $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$ , mit einem Olefin, wobei:

das Ni(II)- oder Pd(II)-Salz aus der Gruppe, bestehend aus  $Ni(O_2CR^7)_2$ ,  $Ni[R^8COCH=C(O)R^8]_2$ ,  $NiX_2$ ,  $L^1L^2NiX_2$ ,  $Ni(OR^{18})_2$ ,  $Pd(O_2CR^9)_2$ ,  $Pd[R^{10}COCH=C(O)R^{10}]_2$ ,  $PdX_2$ ,  $L^1L^2PdX_2$  und  $Pd(OR^{19})_2$ , ausgewählt ist;

das Olefin aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, einem Olefin der Formel  $R^{17}CH=CH_2$  oder  $R^{17}CH=CHR^{17}$ , Cyclobuten, Cyclopenten und einem Norbornen, ausgewählt ist;

OTf ein Perfluoralkylsulfonatanion, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, bedeutet;

$R^2$  und  $R^5$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind, mit der Maßgabe, daß in sowohl  $R^2$  als auch  $R^5$  mindestens eines von den Kohlenstoffatomen, gebunden an ein Kohlenstoffatom, gebunden direkt an ein Iminostickstoffatom, keine daran gebundenen Wasserstoffatome hat;

$R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl sind oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, wobei ein carbocyclischer Ring erzeugt wird;

$R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind;

jedes  $R^{17}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist, mit der Maßgabe, daß eine olefinische Bindung in dem Olefin von einer anderen olefinischen Bindung oder einem aromatischen Ring durch ein quaternäres Kohlenstoffatom oder mindestens zwei gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist;

jedes  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder  $R^{21}SO_3^-$  ist;

jedes  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, enthaltend von 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist;

jedes X unabhängig Halogen oder  $R^{21}SO_3^-$  ist;

jedes  $R^{21}$  unabhängig Aryl, substituiertes Aryl oder Perfluoralkyl ist;

$L^1$  und  $L^2$  unabhängig Liganden, imstande durch (I) ersetzt zu werden, sind oder zusammengekommen ein zweizähniger Ligand sind, der imstande ist, durch (I) ersetzt zu werden; und

Y ein schwach koordinierendes Anion ist;

und mit der Maßgabe, daß, wenn die Hydrocarbylierungsverbindung eine andere ist als eine Alkylaluminiumverbindung, enthaltend ein oder mehrere Halogenatome, gebunden an ein Aluminiumatom, oder  $(R^{20}AlO)_q$ , wobei  $R^{20}$  Alkyl ist und q eine positive ganze Zahl ist, (II) vorhanden sein muß,

wodurch ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von etwa 20 oder mehr erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Olefin Ethylen ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Olefin Norbornen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Olefin Cyclopenten ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Olefin ein lineares  $\alpha$ -Olefin ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein statistisches oder Blockcopolymer erzeugt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Hydrocarbylierungsverbindung  $MX_mR^n$  ist, wobei:

M Li, Mg, Zn(II), Al oder Sn(IV) ist;

jedes X unabhängig F, Cl, Br, I oder  $OR^{12}$  ist;

jedes  $R^6$  unabhängig Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist;

m null oder eine positive ganze Zahl ist;

n eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist;

m + n die Wertigkeit von M ist; und

$R^{12}$  Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Y  $BAF$ ,  $BF_4$ ,  $B(C_6F_5)_4$ ,  $SbF_6$  oder  $PF_6$  ist.

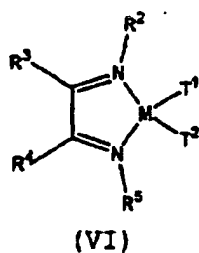
10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  sind:

R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-EtPh	Me	Me	2,6-EtPh
2,4,6-MePh	Me	Me	2,4,6-MePh
2,6-MePh	Me	Me	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	An	An	2,6-MePh
2-t-BuPh	An	An	2-t-BuPh
2,5-t-BuPh	An	An	2,5-t-BuPh
2,4,6-MePh	An	An	2,4,6-MePh
2-Cl-6-MePh	Me	Me	2-Cl-6-MePh
2,6-Cl-4-OMePh	Me	Me	2,6-Cl-4-OMePh
2,6-Cl-4-OMePh	An	An	2,6-Cl-4-OMePh
2-i-Pr-6-MePh	An	An	2-i-Pr-6-MePh
2-i-Pr-6-MePh	Me	Me	2-i-Pr-6-MePh
2,6-t-BuPh	H	H	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	Me	Me	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	An	An	2,6-t-BuPh
2-t-BuPh	Me	Me	2-t-BuPh.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Temperatur etwa 25°C bis etwa 100°C ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei (II) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Komplex



ist, wobei

M Ni oder Pd ist;

$T^1$  und  $T^2$  jeweils unabhängig Halogen,  $R^7CO_2$ ,  $R^8COCH=C(O)R^8$  oder  $OR^{18}$  sind;

$R^2$  und  $R^5$  jeweils unabhängig Aryl oder substituiertes Aryl sind, mit der Maßgabe, daß in sowohl  $R^2$  als auch  $R^5$  mindestens eines von den Kohlenstoffatomen, gebunden an ein Kohlenstoffatom, gebunden direkt an ein Iminostickstoffatom, keine daran gebundenen Wasserstoffatome hat;

$R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl sind oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, wobei ein carbocyclischer Ring erzeugt wird;

jedes  $R^{18}$  unabhängig Hydrocarbyl ist; und

jedes  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, enthaltend von 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein Molverhältnis von (II) : Pd oder Ni etwa 0,5 bis etwa 10 ist und ein Molverhältnis von Hydrocarbylierungsverbindung : Pd oder Ni etwa 0,5 bis etwa 20 ist.

15. Verfahren nach Anspruch 2, wobei:

wenn (II) vorhanden ist, ein Molverhältnis von (II) : Pd oder Ni etwa 0,5 bis etwa 10 ist und ein Molverhältnis von Hydrocarbylierungsverbindung : Pd oder Ni vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 20 ist; und

wenn (II) nicht vorhanden ist, das Molverhältnis von Hydrocarbylierungsverbindung : Pd oder Ni etwa 0,5 bis etwa 200 ist.

16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei  $T^1$  und  $T^2$  Chlor oder Brom sind.

17. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 13, wobei:

die Hydrocarbylierungsverbindung  $MX_mR_n^6$  ist, wobei:

M Li, Mg, Zn(II), Al oder Sn(IV) ist;

jedes X unabhängig F, Cl, Br, I oder  $OR^{12}$  ist;

jedes  $R^6$  unabhängig Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist;

m null oder eine positive ganze Zahl ist;

n eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist;

m + n die Wertigkeit von M ist; und

$R^{12}$  Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist; und

die Temperatur etwa 25°C bis etwa 100°C ist; und

(II)  $(C_6F_5)_3B$  ist.

18. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 13, wobei:

die Hydrocarbylierungsverbindung  $MX_mR_n^6$  ist;

M Li, Mg, Zn(II), Al oder Sn(IV) ist;

jedes X unabhängig F, Cl, Br, I oder  $OR^{12}$  ist;

jedes  $R^6$  unabhängig Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist;

m null oder eine positive ganze Zahl ist;

n eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist;

m + n die Wertigkeit von M ist; und

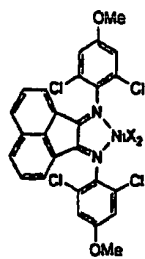
$R^{12}$  Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ist;

die Temperatur etwa 25°C bis etwa 100°C ist; und

(II)  $(C_6F_5)_3B$  ist; und

das Olefin eines oder mehrere von Ethylen, Norbornen, Cyclopenten oder einem linearen  $\alpha$ -Olefin ist.

19. Verbindung der Formel

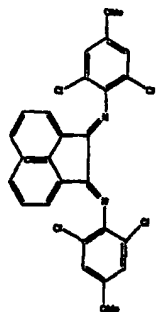


4  
wobei:

jedes X unabhängig Halogen,  $R^7CO_2$ ,  $R^8COCH=C(O)R^8$  oder  $OR^{18}$  ist;  
 jedes  $R^{18}$  unabhängig Hydrocarbyl ist; und  
 $R^7$ ,  $R^8$  Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, enthaltend von 1 bis 20 Kohlenstoffatome, sind.

20. Verbindung nach Anspruch 19, wobei beide X Chlor oder Brom sind.

21. Verbindung der Formel



(VII) .

22. Verfahren nach Anspruch 2, wobei jedes  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig Hydrocarbyl ist, jedes  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig Hydrocarbyl ist und jedes X unabhängig Chlor oder Brom ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen