



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 22 107 T2** 2008.05.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 379 562 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 22 107.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/10044**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 723 711.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/079276**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.03.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/02** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

279207 P	28.03.2001	US
307985 P	26.07.2001	US

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US; University of North Carolina at Chapel Hill,
Chapel Hill, N.C., US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**PREISHUBER-PFLUEGL, Peter, 67061
Ludwigshafen, DE**

(54) Bezeichnung: **GETRÄGERTE OLEFINPOLYMERISATIONSKATALYSATOREN**

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

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Es wird ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Olefinpolymerisationskatalysatoren mit späten Übergangsmetallen beschrieben, bei dem ein bereits gebildeter Übergangsmetallkomplex, der gewöhnlich eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe enthält, auf einen Träger aufgebracht wird, der eine komplementäre reaktionsfähige funktionelle Gruppe enthält.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Olefinpolymerisationskatalysatorsysteme sind eine wichtige industrielle Technologie. In vielen Fällen enthalten diese Katalysatorsysteme einen Übergangsmetallkomplex, der für ihre katalytische Aktivität wesentlich ist. In den letzten Jahren sind Polymerisationskatalysatoren entwickelt worden, die späte Übergangsmetalle enthalten, wie z.B. Eisen, Cobalt, Palladium und Nickel, und in bestimmten Fällen erzeugen diese Polymerisationskatalysatorsysteme ungewöhnliche Polymere. Dem Fachmann ist bekannt, daß Polymerisationskatalysatoren, die Übergangsmetalle enthalten, oft vorteilhaft eingesetzt werden, wenn das Übergangsmetall (der Übergangsmetallkomplex) Teil eines Trägermaterials ist, beispielsweise eines Polymers oder einer anorganischen Verbindung, wie z.B. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, eines Magnesiumhalogenids usw. Diese geträgerten Katalysatoren sind besonders nützlich in sogenannten Gasphasen- oder Flüssigaufschlammungs-Polymerisationsprozessen.

[0003] In einem einfachen Verfahren zum Trägern eines Übergangsmetallhaltigen Polymerisationskatalysators wird eine Lösung der entsprechenden Übergangsmetallverbindung mit dem gewünschten Träger vermischt, und das Lösungsmittel wird verdampft. In vielen derartigen Fällen kann der Übergangsmetallhaltige Polymerisationskatalysator einfach als Schicht auf den Träger aufgebracht (wie Farbe auf eine Wand aufgetragen wird) und kann entfernt werden. In einigen Fällen kann der Träger, wie z.B. Siliciumdioxid, zuvor mit einer anderen Verbindung des Polymerisationssystems, wie z.B. einer Alkylaluminiumverbindung, zur Reaktion gebracht werden, und dann kann dieser Träger mit dem Übergangsmetallhaltigen Polymerisationskatalysator vermischt werden.

[0004] Ein weiterer, weniger üblicher Weg zum Fixieren des Übergangsmetallhaltigen Polymerisationskatalysators an einem Träger ist über eine kovalente Bindung zwischen dem Träger und dem Übergangsmetallhaltigen Polymerisationskatalysator; siehe zum Beispiel EP-A-0953580, welche die Herstellung eines heterogenen Katalysators beschreibt, der Katalysatoren vom Metallocen-Typ enthält. Metallocene haben anionische Liganden.

[0005] US 6030917 beschreibt Verfahren zur Herstellung geträgerter Polymerisationskatalysatoren, die späte Übergangsmetalle mit mehreren daran gebundenen neutralen Liganden enthalten. Bei den darin beschriebenen Verfahren wird der Ligand zunächst an den Träger gebunden, und dann wird der Ligand mit dem gewünschten Übergangsmetall koordiniert.

[0006] WO 00/56786 und WO 00/56787 beschreiben die Herstellung von geträgerten Übergangsmetall-Polymerisationskatalysatoren, in denen das Übergangsmetall mit einem anionischen Liganden, aber nicht mit einem neutralen Liganden komplexiert wird.

[0007] WO 99/28352 beschreibt die Herstellung verschiedener geträgerter Polymerisationskatalysatoren, die Übergangsmetalle enthalten. Einige neutrale Liganden werden verwendet, aber das Metall wird bis nach der Bindung des Liganden an den Träger nicht mit dem Liganden komplexiert.

[0008] US 5955555 und WO 99/12981 beschreiben die Verwendung bestimmter Eisen- und Cobaltkomplexe, die neutrale dreizählige Liganden enthalten, als Olefinpolymerisationskatalysatoren. Obwohl geträgerte Katalysatoren erwähnt werden, wird nicht erwähnt, daß sie reaktionsfähige Gruppen an den neutralen dreizähligen Liganden aufweisen.

[0009] Boussie et al., Tetrahedron 55, 11699–11710 (1999), beschreiben ein Festphasenprotokoll für die parallele Synthese, Durchmusterung und chemische Codierung von Nickel(II)- und Palladium(II)-Olefinpolymerisationskatalysatoren. Zu den offenbarten Verfahren gehören einige, welche die Reaktion bestimmter zweizähliger Liganden oder Ligandenvorläufer, welche die erste reaktionsfähige Gruppe enthalten, mit einem festen Polystyrolträger erfordern, um den Liganden (Vorläufer) an dem Träger zu fixieren. Anschließend wird ein Nickel(II)- oder Palladium(II)-Komplex zugesetzt, um den gewünschten geträgerten Komplex zu bilden.

[0010] EP-A-1134236, das im Stand der Technik gemäß Artikel 54(3) EPÜ enthalten ist, offenbart Verfahren, welche die folgenden Schritte aufweisen: (1) Inkontaktbringen, bei einer Temperatur zwischen -20°C und 90°C , eines Trägermaterials und einer Lösung bestimmter zweizähliger Diiminkomplexes von Nickel oder Palladium; und (2) entweder (i) Filtern und Waschen mit einem Lösungsmittel, das unter einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch davon ausgewählt ist, oder (ii) Entfernen des Lösungsmittels aus der Lösung und Erwärmen des festen Rückstands auf eine Temperatur zwischen 25°C und 150°C .

[0011] EP-A-1134225, das im Stand der Technik gemäß Artikel 54(3) EPÜ enthalten ist, offenbart feste Katalysatorkomponenten zur Polymerisation von Olefinen, die durch ein Verfahren erhältlich sind, das die folgenden Schritte aufweist: (a) Reaktion bestimmter Diiminliganden mit einem porösen anorganischen Träger und (b) Behandlung des Reaktionsgemischs mit einer Verbindung mit der allgemeinen Formel L_qMX_2 , wobei M unter den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems ausgewählt ist, X, das gleich oder verschieden voneinander ist, aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus Halogen, Wasserstoff, OR, $N(R)_2$, einem C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl besteht; zwei X zusammengekommen auch ein aromatischer oder aliphatischer zweiwertiger Ligand sein können, der zwei gleiche oder verschiedene Donatoratome enthält, die zu den Gruppen 14–16 des Periodensystems der Elemente gehören; L ein instabiler Ligand ist und q gleich 0, 1 oder 2 ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation, das den Schritt aufweist, in dem

- (a) ein Übergangsmetallkomplex eines Übergangsmetalls der Gruppen 6–10 (IUPAC-Notation) und ein neutraler zweizähliger Ligand oder ein neutraler dreizähliger Ligand, wobei der Ligand eine erste reaktionsfähige Gruppe enthält, mit
- (b) einem festen Träger mit einer daran gebundenen komplementären zweiten reaktionsfähigen Gruppe

unter Bedingungen in Kontakt gebracht wird, die so beschaffen sind, daß die erste reaktionsfähige Gruppe und die komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe miteinander Wechselwirken, um eine Ionenbindung oder kovalente Bindung zu bilden;

das aber keine derartigen Prozesse enthält, welche die folgenden Schritte (1) und (2) beide aufweisen:

- (1) Inkontaktbringen, bei einer Temperatur zwischen -20°C und 90°C , eines Trägermaterials und einer Lösung mindestens eines zweizähligen Diiminkomplexes von Nickel oder Palladium, der mindestens eine Gruppe $OSi(R)_3$ enthält, wobei jedes R, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_7 - C_{20} -Aralkyl, C_8 - C_{20} -Arylalkenyl und C_8 - C_{20} -Alkenylaryl in linearer oder verzweigter Form besteht; und
- (2) entweder (i) Filtern und Waschen mit einem Lösungsmittel, das unter einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch davon ausgewählt ist, oder (ii) Entfernen des Lösungsmittels aus der Lösung und Erwärmen des festen Rückstands auf eine Temperatur zwischen 25°C und 150°C .

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem eine geträgerte Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation, die einen Übergangsmetallkomplex eines Übergangsmetalls der Gruppen 6–10 und einen neutralen dreizähligen Liganden sowie ein Trägermaterial aufweist, wodurch der Übergangsmetallkomplex über eine Innenbindung oder eine kovalente Bindung zwischen dem neutralen dreizähligen Liganden und dem Träger an das Trägermaterial gebunden wird,

die aber keine derartigen geträgerten Katalysatorkomponenten für Olefinpolymerisation enthält, die durch ein Verfahren herstellbar sind, das die folgenden Schritte a) und b) beide aufweist:

- a) Reaktion eines Diimin-Liganden, der durch Formel I oder Formel II dargestellt wird,



mit einem porösen anorganischen Träger, wobei

n gleich 0 oder 1; m gleich 1, 2 oder 3 ist;

jedes R^1 , das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den folgenden Komponenten besteht: Wasserstoff, einer einwertigen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffgruppe, die wahlweise Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; unter dem Vorbehalt, daß mindestens eine R^1 -Gruppe durch die Formel $R^5OSi(R)_3$ dargestellt wird; wobei jedes R, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl,

C_8 - C_{20} -Arylalkenyl und C_8 - C_{20} -Alkenylaryl in linearer oder verzweigter Form besteht; und jedes R^5 , das gleich oder voneinander verschieden ist, eine zweiwertige aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wahlweise 1 bis 5 Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; jedes R^2 , das gleich oder voneinander verschieden ist, ein Radikal ist, das 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wobei diese Gruppe wahlweise Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und Bor enthält; R^3 eine zweiwertige aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und wahlweise 1 bis 5 Heteroatome der Gruppen 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; jedes R^4 , das gleich oder voneinander verschieden ist, Wasserstoff oder ein Radikal ist, das 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält; wobei diese Gruppe wahlweise Heteroatome der Gruppen 14, bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; zwei oder mehrere der Komponenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 sich auch vereinigen können, um einen 4- bis 15-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring zu bilden; wobei der Ring wahlweise Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; und (b) Behandeln des Reaktionsgemischs mit einer Verbindung mit der allgemeinen Formel L_qMX_2 , wobei M unter den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, X, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus Halogen, Wasserstoff, OR, $N(R)_2$, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl besteht; wobei zwei X zusammengekommen auch ein aromatischer oder aliphatischer zweiwertiger Ligand sein können, der zwei gleiche oder verschiedene Donatoratome enthält, die zu den Gruppen 14–16 des Periodensystems der Elemente gehören; L ein instabiler Ligand und q gleich 0, 1 oder 2 ist.

[0014] Diese und weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden für den Durchschnittsfachmann beim Durchlesen der folgenden ausführlichen Beschreibung leichter verständlich. Man wird erkennen, daß bestimmte Merkmale der Erfindung, die der Klarheit halber nachstehend im Kontext getrennter Ausführungsformen beschrieben werden, auch in Kombination in einer einzigen Ausführungsform bereitgestellt werden können. Umgekehrt können verschiedene Merkmale der Erfindung, die der Kürze halber im Kontext einer einzigen Ausführungsform beschrieben werden, auch getrennt oder in irgendeiner Unterkombination bereitgestellt werden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Hierin werden bestimmte Begriffe benutzt. Einige davon sind:

Eine "Hydrocarbylgruppe" ist eine einwertige Gruppe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Als Beispiele von Hydrocarbylen können nichtsubstituierte Alkyle, Cycloalkyle und Aryle erwähnt werden. Wenn nicht anders angegeben, enthalten Hydrocarbylgruppen hierin vorzugsweise 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome.

[0016] Mit "substituiertes Hydrocarbyl" ist hierin eine Hydrocarbylgruppe gemeint, die eine oder mehrere (Arten von) Substituenten enthält, welche die Funktion des Polymerisationskatalysatorsystems nicht wesentlich stören. Geeignete Substituenten bei einigen Polymerisationen können einige oder alle von den folgenden Substituenten einschließen: Halogen-, Ester-, Keto-(Oxo-), Amino-, Imino-, Carboxyl-, Phosphit-, Phosphonit-, Phosphin-, Phosphinit-, Thioether-, Amid-, Nitril- und Ethergruppen. Bevorzugte Substituenten sind, falls vorhanden, Halo-, Ester-, Amino-, Imino-, Carboxyl-, Phosphit-, Phosphonit-, Phosphin-, Phosphinit-, Thioether- und Amidgruppen. Welche Substituenten in welchen Polymerisationen verwendbar sind, kann in einigen Fällen durch Bezugnahme auf die oben erwähnte Patentschrift US 5955555 sowie auf US 5880241 (die hierin gleichfalls für alle Zwecke im Sinne einer vollständigen Darlegung durch Verweis einbezogen wird) ermittelt werden. Wenn nicht anders angegeben, enthalten substituierte Hydrocarbylgruppen hierin vorzugsweise 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome. In der Bedeutung von "substituiert" sind Ketten oder Ringe enthalten, die ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, und die freie Valenz eines substituierten Hydrocarbyls kann mit dem Heteroatom verbunden sein. In einem substituierten Hydrocarbyl können alle Wasserstoffatome substituiert sein, wie in Trifluormethyl.

[0017] Mit "(inerte) funktionelle Gruppe" ist hierin eine andere als eine Hydrocarbyl- oder substituierte Hydrocarbylgruppe gemeint, d.h. eine Gruppe, die nicht an der Ionen- oder kovalenten Bindung zwischen Ligand und Träger beteiligt und unter den Verfahrensbedingungen inert ist, denen die Verbindung ausgesetzt ist, welche die Gruppe enthält. Die funktionellen Gruppen bewirken auch im wesentlichen keine Störung irgendeines hierin beschriebenen Prozesses, an dem die Verbindung, in denen sie enthalten sind, möglicherweise beteiligt ist. Beispiele funktioneller Gruppen sind unter anderem einige Halogengruppen (z.B. Fluor- und einige nicht akti-

vierte Chlorgruppen), Ether, wie z.B. $-OR^{22}$, wobei R^{22} ein Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist. In Fällen, in denen die funktionelle Gruppe in der Nähe eines Metallatoms angeordnet sein kann, sollte die funktionelle Gruppe nicht stärker koordinativ an das Metallatom gebunden sein als die Gruppen in diesen Verbindungen, die als koordinativ gebunden an das Metallatom dargestellt sind, d.h. sie sollte die gewünschte koordinativ gebundene Gruppe nicht verdrängen.

[0018] Mit "Aktivator", "Cokatalysator" oder "Katalysatoraktivator" ist eine Verbindung gemeint, die mit einer Übergangsmetallverbindung reagiert, um eine aktivierte Katalysatorspezies zu bilden. Diese Übergangsmetallverbindung kann anfangs zugesetzt werden oder kann durch Reaktion einer Übergangsmetallverbindung mit einem Oxidationsmittel in situ gebildet werden. Ein bevorzugter Katalysatoraktivator ist eine "Alkylaluminiumverbindung", d.h. eine Verbindung, die mindestens eine Alkylgruppe aufweist, die an ein Aluminiumatom gebunden ist. Andere Gruppen, wie z.B. Alkoxid, Hydrid und Halogen, können in der Verbindung gleichfalls an Aluminiumatome gebunden sein.

[0019] "Alkylgruppe" und "substituierte Alkylgruppe" haben ihre gewöhnliche Bedeutung (siehe oben wegen "substituiert" unter "substituiertes Hydrocarbyl"). Wenn nicht anders angegeben, haben Alkylgruppen und substituierte Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome.

[0020] Mit "Aryl" ist eine einwertige aromatische Gruppe gemeint, in der die freie Valenz an das Kohlenstoffatom eines aromatischen Rings gebunden ist. Ein Aryl kann einen oder mehrere aromatische Ringe aufweisen, die kondensiert, durch Einfachbindungen oder andere Gruppen gebunden sein können.

[0021] Mit "substituiertes Aryl" ist eine einwertige aromatische Gruppe gemeint, die substituiert ist, wie in der obigen Definition des "substituierten Hydrocarbyls" dargelegt. Ähnlich einem Aryl kann ein substituiertes Aryl einen oder mehrere aromatische Ringe aufweisen, die kondensiert, durch Einfachbindungen oder andere Gruppen gebunden sein können; wenn jedoch das substituierte Aryl einen heteroaromatischen Ring aufweist, kann die freie Valenz in der substituierten Arylgruppe an ein Heteroatom (wie z.B. Stickstoff des heteroaromatischen Rings statt an ein Kohlenstoffatom gebunden sein).

[0022] Mit einem "neutralen" Liganden ist ein Ligand gemeint, der elektrisch neutral ist, d.h. keine Ladung trägt. Dies kann auch so ausgedrückt werden, daß der Ligand nicht ionisch ist. Der Ligand kann jedoch eine funktionelle Gruppe enthalten, die ein Anion ist, aber wenn der Ligand mit einem Übergangsmetall komplexiert wird, dann wird eine solche funktionelle Gruppe nicht koordinativ an das Übergangsmetall gebunden und ist daher frei für eine ionische oder kovalente Bindung an einen Träger.

[0023] Mit einem "zweizähligen" Liganden ist ein Ligand gemeint, der ein zweizähliger Ligand sein kann, d.h. er weist zwei aktive Stellen auf, oft Heteroatom-Bindungsstellen, die gleichzeitig koordinativ an ein Übergangsmetall gebunden werden können. Vorzugsweise werden beide Stellen koordinativ an das Übergangsmetall gebunden.

[0024] Mit einem "dreizähligen" Liganden ist ein Ligand gemeint, der ein dreizähliger Ligand sein kann, d.h. er weist drei aktive Stellen auf, oft Heteroatom-Bindungsstellen, die gleichzeitig koordinativ an ein Übergangsmetallatom gebunden werden können. Vorzugsweise gehen alle drei Stellen eine koordinative Bindung zu dem Übergangsmetall ein.

[0025] Mit einer "ersten reaktionsfähigen Gruppe" ist eine Gruppe gemeint, gewöhnlich eine funktionelle Gruppe, die reaktionsfähig ist (siehe unten) und deren Anwesenheit die Funktion des Übergangsmetallkomplexes als einer Komponente des Olefinpolymerisations-Katalysatorsystems nicht wesentlich stört. Typischerweise befindet sich diese Gruppe an einer Stelle in dem Übergangsmetallkomplex, die ein wenig entfernt von dem Übergangsmetallatom selbst ist, um eine mögliche Störung der katalytischen Funktion des Komplexes zu vermeiden.

[0026] Mit einer "komplementären zweiten reaktionsfähigen Gruppe" ist eine reaktionsfähige Gruppe gemeint, die Teil des Trägers oder auf dem Träger angeordnet ist und die gewöhnlich (d.h. gewöhnlich in ähnlichen Situationen) unter den Verfahrensbedingungen reagiert, bei denen sie mit der ersten reaktionsfähigen Gruppe in Kontakt gebracht wird, um im wesentlichen den Träger und den Übergangsmetallkomplex aneinander zu binden, vorzugsweise kovalent zu binden.

[0027] Mit "ein neutraler dreizähliger Ligand ist durch eine Ionen- oder kovalente Bindung an einen Träger gebunden" ist gemeint, daß der Ligand über eine an den neutralen dreizähligen Liganden gebundene Gruppe

an den Träger gebunden ist und nicht über eine "brückenbildende Gruppe", die das Übergangsmetall und/oder irgendeinen anderen, an das Übergangsmetall gebundenen Liganden enthält (der nicht der neutrale dreizählige Ligand ist).

[0028] Wenn der Übergangsmetallkomplex und der Träger vermischt werden, kann die zweite reaktionsfähige Gruppe unter Umständen noch nicht auf dem Träger vorhanden sein, sondern ein anderes Reagens kann zugesetzt werden (entweder vor, gleichzeitig mit oder nach dem Inkontaktbringen mit dem Übergangsmetallkomplex), das mit dem Träger "reagiert" und auf dem Träger die komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe bildet. Die erste reaktionsfähige Gruppe des Übergangsmetallkomplexes kann gleichfalls auf ähnliche Weise gebildet werden, allerdings wird sie vorzugsweise gebildet, bevor der Komplex in Kontakt mit dem Träger kommt.

[0029] Die erste reaktionsfähige Gruppe kann irgendeine reaktionsfähige Gruppe sein, die kovalent an den neutralen zweizähligen oder dreizähligen Liganden gebunden ist. Reaktionsfähige Gruppen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Hydroxyl, Carboxyl, Amino, Carboxylester, Alkoxysilan, Thiol, Siloxan, Silanol, Hydrosilan (Siliciumhydrid), Aminosilan, an Aluminium, Zink oder Magnesium gebundene Alkylgruppen, Boran, Sulfonatester, Epoxid, Keton, Aldehyd, Carboxylatsalz, Isocyanat, Ammoniumsalz, Phosphin und Sulfonatsalz. Bevorzugte erste reaktionsfähige Gruppen sind Hydroxyl, Amino, Carboxyl, Carboxylester, Alkoxysilan, Halogensilan, und Hydroxyl- und Aminogruppen werden besonders bevorzugt. Gewöhnlich wird der neutrale zweizählige oder dreizählige Ligand, der die erste reaktionsfähige Gruppe enthält, synthetisiert und dann durch Reaktion mit einer geeigneten Übergangsmetallverbindung koordinativ an das Übergangsmetallatom gebunden. Typische verwendbare Arten von neutralen zweizähligen und dreizähligen Liganden sind zu finden in US 5880241, US 5955555 und WO 9912981 sowie in US 5932670, US 6034259, US 5714556, US 6103658, US 6174976, WO 9847934, WO 9840420, WO 9946302, WO 9946303, WO 9946304, WO 0006620, WO 0018776, WO 0020427, WO 0050470 und WO 0059914. Diese Dokumente beschreiben, welche Übergangsmetalle bei diesen Ligandenarten verwendbar sind, und beschreiben außerdem, wie die Komplexe dieser Liganden mit entsprechenden Übergangsmetallen herzustellen sind, und können Auskunft über weitere Details geben.

[0030] Die komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe ist eine funktionelle Gruppe, die unter den Kontaktbedingungen (Inkontaktbringen von Übergangsmetallverbindung und Träger) normalerweise mit der ersten reaktionsfähigen Gruppe reagiert. Derartige Paare sind dem Fachmann bekannt. Zu den funktionellen Gruppen, die komplementär zu einer Hydroxylgruppe sind, gehören zum Beispiel Isocyanat, Acylhalogenid, Alkoxysilan, Aminosilan, Halogensilan, an Aluminium, Zink oder Magnesium gebundene Alkylgruppen, Epoxid, Carboxyl, Carbonsäureanhydrid und Boran. In Tabelle 1 sind weitere erste reaktionsfähige Gruppen und mögliche Gruppen, die als komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppen verwendbar sind, aufgeführt. Diese Liste ist nicht für jede erste reaktionsfähige Gruppe erschöpfend.

TABELLE 1

Erste reaktionsfähige Gruppe	Zweite reaktionsfähige Gruppe(n)
Carbonsäurehalogenid	Hydroxyl, Amino
Carbonsäure	Hydroxyl, Amino, Epoxid, Isocyanat, an Aluminium gebundene Alkylgruppen
Carbonsäureanhydrid	Hydroxyl, Amino, an Aluminium gebundene Alkylgruppen
Carboxylester	an Aluminium gebundene Alkylgruppen
Cyano	an Aluminium gebundene Alkylgruppen, Hydroxyl
Sulfonylhalogenid	Hydroxyl, Amino
Amino	Epoxid, Isocyanat, Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäurehalogenid, Alkylhalogenid, an Aluminium gebundene Alkylgruppen, Halogensilan
Hydroxyl	Epoxid, Isocyanat, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäurehalogenid, an Aluminium gebundene Alkylgruppen, an Zink gebundene Alkylgruppen, an Magnesium gebundene Alkylgruppen, Halogensilan, Alkoxysilan, Siloxan, Boran
Thiol	Epoxid, Isocyanat, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäurehalogenid, an Aluminium gebundene Alkylgruppen, Halogensilan, Alkoxysilan, Siloxan, Boran
Keton	an Aluminium gebundene Alkylgruppen, Amino
Aldehyd	an Aluminium gebundene Alkylgruppen, Amino
Epoxid	Hydroxyl, Isocyanat, Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäurehalogenid, an Aluminium gebundene Alkylgruppen, Halogensilan, Alkoxysilan, Siloxan, Phosphin
Isocyanat	Hydroxyl, Carbonsäure
Boran	Hydroxyl
Alkoxysilan, Halogensilan, Siloxan	Hydroxyl, Amino
Silanol	Epoxid, Isocyanat, Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäurehalogenid, an Aluminium gebundene Alkylgruppen, an Zink gebundene Alkylgruppen, Halogensilan, Alkoxysilan, Siloxan, Boran
Phosphin	Alkylhalogenid, Epoxid
Alkylhalogenid	Amino, Phosphin
Boran	Hydroxyl
Carboxylatsalz	Ammoniumsalz, positiv geladener Träger
Sulfonatsalz	Ammoniumsalz, positiv geladener Träger
Ammoniumsalz	Carboxylatsalz, Sulfonatsalz, negativ geladene Tonminerale

[0031] Bevorzugte "Paare" von funktionellen Gruppen sind unter anderem: Hydroxyl und Aluminiumalkyl, Hydroxyl und Halogensilan, Hydroxyl und Alkoxysilan, Hydroxyl und Epoxid, Hydroxyl und Carbonsäureanhydrid, Amino und Aluminiumalkyl, Amino und Halogensilan, Amino und Alkylhalogenide, Aldehyde und Aluminiumalkyl, Ketone und Aluminiumalkyl, Ester und Aluminiumalkyl; besonders bevorzugt sind Hydroxyl und Aluminiumalkyl, Amino und Aluminiumalkyl. Zu beachten ist, daß im Prinzip bei derartigen "Paaren" die erste reaktionsfähige Gruppe mit der zweiten reaktionsfähigen Gruppe austauschbar ist. Diese Austauschbarkeit wird in bestimmtem Grade durch die Fähigkeit beschränkt, den Liganden zu synthetisieren, der die erste reaktionsfähige Gruppe enthält, und dann den Übergangmetallkomplex zu bilden, sowie durch die Fähigkeit, einen Träger zu synthetisieren, der irgendeine bestimmte zweite reaktionsfähige Gruppe enthält.

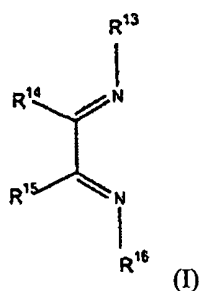
[0032] Bei den reaktionsfähigen Paaren von ersten und zweiten reaktionsfähigen Gruppen wäre normalerweise

se unter den meisten Umständen zu erwarten, daß sie miteinander reagieren, um Bindungen zwischen den Komponenten zu bilden, an die ursprünglich zwei Gruppen gebunden waren. Diese Bindungen können kovalente Bindungen oder "Ionenbindungen" sein. Vorzugsweise sind diese ersten und zweiten reaktionsfähigen Gruppen so gewählt, daß vorstellbar wäre, daß durch Reaktion der ersten und zweiten reaktionsfähigen Gruppen normalerweise kovalente Bindungen gebildet werden. Außerdem ist der neutrale zweizählige oder dreizählige Ligand vorzugsweise über eine an den neutralen zweizähligen oder dreizähligen Liganden gebundene Gruppe an den Träger gebunden, und nicht über eine "brückenbildende Gruppe", die das Übergangsmetall und/oder irgendeinen anderen, an das Übergangsmetall gebundenen Liganden enthält (der nicht der neutrale dreizählige Ligand ist). Diese ist normalerweise der Fall, wenn die erste reaktionsfähige Gruppe an den neutralen zweizähligen oder dreizähligen Liganden gebunden ist.

[0033] In Abhängigkeit davon, was das Trägermaterial ist, kann die zweite funktionelle Gruppe "von Natur aus" Teil des Trägers sein. Wenn beispielsweise der Träger ein organisches Polymer ist, dann kann eine funktionelle Gruppe, die Teil eines der Monomere war, die zur Herstellung dieses Polymers verwendet wurden, die zweite funktionelle Gruppe sein. Ein Beispiel davon wäre eine Halogengruppe, die mit einer ersten reaktionsfähigen Aminogruppe reagieren kann. Wenn der Träger ein anorganisches Material ist, z.B. auf Siliciumdioxidbasis, dann kann eine Hydroxylgruppe, die eine erste reaktionsfähige Gruppe ist, mit einem Silanol oder einem Siloxan reagieren (besonders wenn das Siliciumdioxid stark dehydriert ist), um den Liganden im wesentlichen als Alkoxysilangruppe an den Siliciumdioxidträger zu binden.

[0034] Wie oben erwähnt, können die ersten und/oder zweiten reaktionsfähigen Gruppen vor, während oder nach dem Inkontaktbringen des Metallkomplexes mit dem Träger gebildet werden. Zum Beispiel kann ein Siliciumdioxidträger mit einer Alkylaluminiumverbindung so zur Reaktion gebracht werden, daß nicht alle an Aluminium gebundenen Alkylgruppen zur Reaktion gebracht werden. Es besteht die Ansicht, daß dadurch gewöhnlich Alkylaluminiumverbindungen an die Siliciumdioxid-Oberfläche gebunden werden. Dann kann ein Übergangsmetallkomplex zugesetzt werden, der an den Liganden gebundene Hydroxylgruppen aufweist. Unter diesen Bedingungen reagieren Hydroxylgruppen normalerweise mit (einigen) verbleibenden Alkylaluminiumgruppen auf der Oberfläche des Trägers. Das Verfahren kann auch "umgekehrt" durchgeführt werden, und der Übergangsmetallkomplex kann mit einer Alkylaluminiumverbindung zur Reaktion gebracht werden, und dann kann der Siliciumdioxid-Träger zugesetzt werden. In einem dritten Verfahren können der Übergangsmetallkomplex mit einer Hydroxylgruppe, das Siliciumdioxid und die Alkylaluminiumverbindung im wesentlichen gleichzeitig miteinander in Kontakt gebracht werden. Siliciumverbindungen, wie z.B. Dialkoxysilane, Dihalogensilane, Diaminosilane und Siliciumhydride, können in Verfahren verwendet werden, die der Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen analog sind. Andere Verfahren werden für den Fachmann offensichtlich sein und sind auch in US 6030917, WO 99/28352, WO 00/56786, WO 00/56787 und EP-A-0953580 zu finden.

[0035] Ein bevorzugter neutraler zweizähliger Ligand ist



wobei:

R^{13} und R^{16} jeweils unabhängig voneinander Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind, vorausgesetzt, daß an das Atom, welches an das Imino-Stickstoffatom gebunden ist, mindestens zwei Kohlenstoffatome gebunden sind; und

R^{14} und R^{15} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, oder R^{14} und R^{15} zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, um einen carbocyclischen Ring zu bilden.

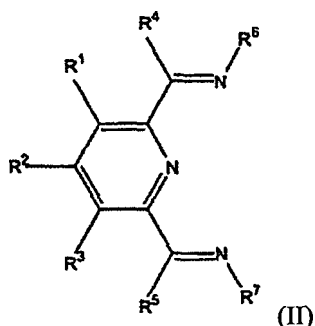
[0036] Als Beispiele dafür, daß R^{14} und R^{15} jeweils unabhängig voneinander ein substituiertes Hydrocarbyl sind, kann der Fall erwähnt werden, wo R^{14} für $-A(R^{17})(R^{18})$ und R^{15} für $-E(R^{19})(R^{20})$ steht, wobei A und E jeweils unabhängig voneinander Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind und R^{17} und R^{19} jeweils unabhängig voneinander Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind oder zusammengekommen einen Ring bilden, und wobei R^{18} und R^{20} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind,

vorausgesetzt, daß, wenn A Sauerstoff oder Schwefel ist, R^{18} nicht vorhanden ist, und wenn E Sauerstoff oder Schwefel ist, R^{20} nicht vorhanden ist.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform von (I) ist mindestens eine der Komponenten R^{14} und R^{15} eine inerte funktionelle Gruppe, welche die erste reaktionsfähige Gruppe bildet, oder ein substituiertes Hydrocarbyl, das eine solche inerte funktionelle Gruppe enthält. Starker bevorzugt ist mindestens eine der Komponenten R^{14} und R^{15} ein substituiertes Hydrocarbyl, das eine solche inerte funktionelle Gruppe enthält.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von (I) ist mindestens eine der Komponenten R^{13} und R^{16} ein substituiertes Hydrocarbyl, das eine inerte funktionelle Gruppe enthält, welche die erste reaktionsfähige Gruppe bildet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eine der Komponenten R^{13} und R^{16} ein substituiertes Aryl, das mit einer solchen inerten funktionellen Gruppe in einer von dem Imino-Stickstoff entfernten Position substituiert ist (z.B. in der 4-Position) oder ein substituiertes Hydrocarbyl (z.B. ein substituiertes Alkyl), das eine derartige inerte funktionelle Gruppe enthält.

[0039] Ein bevorzugter neutraler dreizähniger Ligand ist



wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei von R^1 , R^2 und R^3 nachbarständig zueinander sind, zusammengenommen einen Ring bilden können; und R^6 und R^7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform von (II) ist mindestens eine der Komponenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 eine inerte funktionelle Gruppe, welche die erste reaktionsfähige Gruppe bildet, oder ein substituiertes Hydrocarbyl, das eine solche inerte funktionelle Gruppe enthält. Starker bevorzugt ist mindestens eine der Komponenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 (und besonders mindestens eine der Komponenten R^1 , R^2 , R^3) ein substituiertes Hydrocarbyl, das eine solche inerte funktionelle Gruppe enthält.

[0041] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von (II) ist mindestens eine der Komponenten R^6 und R^7 ein substituiertes Aryl, das eine inerte funktionelle Gruppe enthält, welche die erste reaktionsfähige Gruppe bildet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eine der Komponenten R^6 und R^7 ein substituiertes Aryl, das mit einer solchen inerten funktionellen Gruppe in einer von dem Imino-Stickstoff entfernten Position (z.B. der 4-Position) substituiert ist, oder ein substituiertes Hydrocarbyl (z.B. ein substituiertes Alkyl), das eine solche inerte funktionelle Gruppe enthält.

[0042] In weiteren bevorzugten Formen von (I) und (II) sind die Komponenten R^6 , R^7 , R^{13} und R^{16} vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander diortho(substituiertes) Aryl, d.h. sie weisen Aryl- oder substituierte Arylgruppen in beiden Positionen auf, die zu dem an das Imino-Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom orthoständig sind, und noch stärker bevorzugt sind die Komponenten R^6 , R^7 , R^{13} und R^{16} 2,6-Diearyl-(oder substituierte Diaryl-)phenylgruppen. Bevorzugte Substituenten R^6 , R^7 , R^{13} und R^{16} sind in analogen Komplexen in WO 0050471 und WO 1042257 zu finden (hierin sowohl auf (I) als auch auf (II) anwendbar, gleichgültig als welcher Komplexotyp sie in diesen Dokumenten zu finden sind). Zu verwendbaren Gruppen für R^6 , R^7 , R^{13} und R^{16} gehören daher Gruppen wie z.B. 2,6-Diphenylphenyl, 2,6-Bis(2-methylphenyl)phenyl und 2,6-Bis(4-*t*-butylphenyl)phenyl. Außer der Diortho-Substitution können auch andere Gruppen in den Komponenten R^6 , R^7 , R^{13} und R^{16} substituiert werden, zu denen die erste reaktionsfähige Gruppe oder eine Gruppe gehören, welche die erste reaktionsfähige Gruppe enthält, wie hierin beschrieben.

[0043] Bevorzugte Übergangsmetalle gehören zu den Gruppen 8–10 des Periodensystems. Bevorzugte konkrete Übergangsmetalle sind Fe, Co, Pd, Ni, Mn und Ru, und starker bevorzugte Metalle sind Fe, Co, Pd und

Ni. Bei (I) sind Ni und Pd bevorzugte Metalle, und Ni wird besonders bevorzugt, während bei (II) Fe und Co bevorzugt werden und Fe besonders bevorzugt wird.

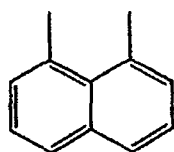
[0044] Ein bevorzugtes Olefin für die Polymerisation (einschließlich der Oligomerisation) mit den vorliegenden geträgerten Katalysatoren ist Ethylen oder eine Kombination von Ethylen und einem Olefin mit der Formel $R^8CH=CH_2$, wobei R^8 ein n-Alkyl ist, letzteres, um ein Ethylen-Copolymer zu ergeben. Eine weitere bevorzugte Kombination von Olefinen ist die von Ethylen mit einem Olefin, das eine polare Gruppe enthält, wie z.B. Methylacrylat. Welche Katalysatoren für die Polymerisation welches Olefins bzw. welcher Olefine verwendbar sind, ist in US 2880241, US 5932670, US 5955555, US 6034259, US 5714556, US 6103658, US 6174976, WO 98/47934, WO 98/40420, WO 99/12981, WO 99/46302, WO 99/46303, WO 99/46304, WO 00/06620, WO 00/18776, WO 00/20427, WO 00/50470 und WO 00/59914 und anderen, dem Fachmann bekannten Dokumenten zu finden.

[0045] Auch die Polymerisationsbedingungen für die vorliegenden geträgerten Katalysatoren sind die gleichen, wie weiter oben für die Katalysatoren dieser bereits bekannten Klassen beschrieben, wie in den oben erwähnten Dokumenten sowie in US 5852145, US 6063881, US 6114483, US 6150482, WO 97/48735, WO 98/56832, WO 99/50318, WO 99/62963, WO 99/62967, WO 00/10945, WO 00/22007 und WO 00/50475 offenbart. Diese Dokumente beschreiben außerdem die Verwendung von Olefinpolymerisationskatalysatoren, welche diese Typen von Übergangsmetallkatalysatoren auf verschiedene Arten enthalten, wie z.B. die anwendbaren Typen von Polymerisationsprozessen (Gasphasenpolymerisation, Aufschlämmpolymerisation usw.), Modifikatoren (z.B. Wasserstoff), die zugesetzt werden können, und die Verwendung von mehr als einem Polymerisationskatalysator, um verschiedene Arten von Polymerprodukten herzustellen. Alle diese Prozesse sind gleichermaßen auf die vorliegenden geträgerten Katalysatoren anwendbar. Zum Beispiel kann sich auf dem Katalysatorträger mehr als ein Übergangsmetallkomplex befinden, wobei einer oder beide Komplexe über erste reaktionsfähige Gruppen gebunden sind.

[0046] Bevorzugte Träger sind organische Polymere, besonders diejenigen, die eine komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe als Teil ihrer Polymer-"Struktur" enthalten, anorganische Oxide, wie z.B. Siliciumdioxid, Silicagel oder Aluminiumoxid, ein Magnesiumhalogenid, Titandioxid und Tonmineralien. Besonders bevorzugte Träger sind unter anderem organisches Polymer, besonders diejenigen, die eine komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe als Teil ihrer Polymer-"Struktur" enthalten, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Aluminiumoxidsilicate. Die Beladungen der Träger mit den Übergangsmetallkomplexen können die gleichen wie diejenigen sein, die herkömmlicherweise bei anderen, ähnlichen geträgerten Katalysatoren verwendet werden.

[0047] Die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorkomponenten für Olefinpolymerisation können durch die hierin beschriebenen Verfahren hergestellt werden, d.h. der voll ausgebildete Komplex (einschließlich des Übergangsmetalls) kann mit dem Träger in Kontakt gebracht werden, oder der Ligand (ohne Übergangsmetall) kann mit dem Träger in Kontakt gebracht werden, und dann kann der Ligand mit dem Übergangsmetall komplexiert werden.

[0048] In den Beispielen werden die folgenden Abkürzungen benutzt:



An -

dme – 1,2-Dimethoxyethan

Me – Methyl

MMAO – mit Isobutylgruppen modifiziertes Methylaluminiumoxan

Rt – Raumtemperatur

THF – Tetrahydrofuran

TLC – Dünnschichtchromatographie

[0049] Zur Beschreibung einiger von den Komplexen wird die folgende Verabredung benutzt: (i) DAB(ii), wobei DAB für α -Diimin steht; (i) sind die an den Stickstoff gebundenen Gruppen (siehe R^{13} und R^{16} in (I)); und (ii) sind die Gruppe(n) an den zwei Kohlenstoffatomen des α -Diimins (siehe R^{14} und R^{15} in (I)). Weitere Details dieser Bezeichnungsweise sind in US 6034259 zu finden.

BEISPIEL 1

Synthese von 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol

[0050] Palladiumacetat (68 mg) und 720 mg Tris-o-tolylphosphin wurden in einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach Zusatz von 15 ml Triethylamin, 6 g 4-Brom-2,6-Dimethylanilin und 3,2 g Methylacrylat wurde das Rohr in einem Ölbad auf 100°C erhitzt und 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde in Wasser gegeben und dreimal mit Ethylether extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 6,2 g eines gelben Feststoffs. Der Feststoff wurde in THF aufgelöst, und 3,5 g Lithiumaluminiumhydrid wurden zugesetzt. Nach 6 h wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und durch Säulenchromatographie (Siliciumdioxid, Hexan:Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt ein Gemisch aus 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol und 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol (3,5 g). Das Gemisch wurde in Ethylacetat aufgelöst, und 50 mg Palladium (10 Gew.-%) auf Kohlenstoff wurden zugesetzt. Durch die Lösung ließ man eine Stunde lang Wasserstoff durchperlen. Nach Entfernung des Palladiumkatalysators und des Lösungsmittels erhielt man 3,1 g 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-prop-2-en-1-ol. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 6,77 (s, 2H), 3,64 (t, 2H), 3,47 (b s, 2H), 2,54 (t, 2H), 2,15 (s, 6H), 1,82 ppm (m, 2H).

BEISPIEL 2

Synthese von (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAn

[0051] 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol (2,9 g) und 1,33 g Acenaphthochinon wurden in 60 ml Toluol aufgelöst. Nach Zusatz von 0,1 ml Schwefelsäure wurde die Lösung unter Rückfluß erhitzt, und das erzeugte Wasser wurde mit Hilfe einer Dean-Stark-Falle entfernt. Das rote Produkt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Siliciumdioxid, Lösungsmittel Ethylacetat:Hexan 3:1). Ausbeute: 2,2 g Diimin. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,86 (d, 2H), 7,37 (t, 2H), 6,97 (s, 4H), 6,69 (d, 2H), 3,74 (quart., 4H), 2,72 (t, 4H), 2,13 (s, 8H), 1,97 ppm (t, 4H).

BEISPIEL 3

Synthese von (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAnNiBr₂

[0052] (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAn (1785 mg) und 993 mg NiBr₂·dme wurden 16 Stunden in 30 ml CH₂Cl₂ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das braune Pulver dreimal mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 2,5 g braunes Pulver.

BEISPIEL 4

Synthese des Trägers, SiO₂/Me₃Al

[0053] Siliciumdioxid (Grace XPO 2402), 8 g, wurde mit 40 ml trockenem Toluol vermischt, und 12 ml eines 2M Me₃Al in Hexanlösung (Aldrich) wurden zugesetzt. Nach 2 Stunden wurde das Siliciumdioxid dreimal mit Toluol und einmal mit Pentan gewaschen. Danach wurde das Material im Vakuum bei 25°C getrocknet.

BEISPIEL 5

Synthese des Trägers, SiO₂/Me₃AlCl

[0054] Siliciumdioxid (Grace XPO 2402), 6 g, wurde mit 30 ml trockenem Toluol vermischt, und 15 ml einer 1M Me₂AlCl-Lösung in Hexan (Aldrich) wurden zugesetzt. Nach 2 Stunden wurde das Siliciumdioxid dreimal mit Toluol, einmal mit Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 6

Trägern von (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAnNiBr₂ auf SiO₂/Me₃Al

[0055] 400 mg SiO₂/Me₃Al aus Beispiel 4 wurden mit einer Lösung von 56,4 mg (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAnNiBr₂ (am Beispiel 3) in 10 ml CH₂Cl₂ vermischt. Nach einer Stunde wurde die klare CH₂Cl₂-Phase einem Vakuum ausgesetzt, und der zurückbleibende braune Feststoff wurde einmal mit CH₂Cl₂ gewaschen.

BEISPIEL 7

Trägern von (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAniBr₂ auf SiO₂/Me₃Al

[0056] 100 mg SiO₂/Me₃Al aus Beispiel 4 wurden mit einer Lösung von 58,7 mg (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAniBr₂ (aus Beispiel 3) in 12 ml CH₂Cl₂ vermischt. Nach einer Stunde wurde die farbige CH₂Cl₂-Phase abfiltriert, und der braune Feststoff wurde einmal mit CH₂Cl₂ gewaschen.

BEISPIEL 8

Trägern von (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAniBr₂ auf SiO₂/Me₂AlCl

[0057] 200 mg SiO₂/Me₂AlCl aus Beispiel 5 wurden mit einer Lösung von 24 mg (2,6-Me₂-4-(3-hydroxypropyl)Ph)₂DABAniBr₂ (aus Beispiel 3) in 60 ml CH₂Cl₂ vermischt. Nach zwei Stunden wurde die leicht gelbe Lösung dekantiert, und der zurückbleibende gelbe Feststoff wurde nach zweimaligem Waschen mit CH₂Cl₂ im Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 9

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 6

[0058] 100 ml Pentan und 1,2 ml 0,91 M Lösung von Ethylaluminiumsesquichlorid in Toluol wurden in einen 300 ml-Parr®-Autoklav gepumpt. Der in Beispiel 6 synthetisierte Katalysator (6,5 mg) wurde zugesetzt, und der Reaktor wurde auf 60°C erhitzt und mit 1,03 MPa Ethylen unter Druck gesetzt. Nach zwei Stunden wurde die Polymerisation durch Zusatz von Methanol gelöscht. Man erhielt weiße Polyethylenteilchen (27,4 g).

BEISPIEL 10

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 6

[0059] 100 ml Pentan, 0,1 ml 0,91 M Ethylaluminiumsesquichlorid in Toluol und 6,9 mg des in Beispiel 6 synthetisierten Katalysators wurden in einem 300 ml-Parr®-Autoklav vereinigt. Nach zwei Stunden bei 60°C und unter 1,03 MPa Ethylen erhielt man 28,1 g PE.

BEISPIEL 11

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 7

[0060] 100 ml Pentan, 1,0 ml 0,91 M Ethylaluminiumsesquichlorid in Toluol und 3,7 mg des in Beispiel 7 synthetisierten Katalysators wurden in einem 300 ml-Parr®-Autoklav vereinigt. Nach zwei Stunden bei 60°C und unter 1,03 MPa Ethylen erhielt man 38,2 g Polyethylen.

BEISPIEL 12

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 8

[0061] 100 ml Pentan, 1,7 ml einer 1M Me₂AlCl-Lösung in Hexan und 40,5 mg des in Beispiel 8 synthetisierten Katalysators wurden in einem 300 ml-Parr®-Autoklav vereinigt. Nach 30 Minuten bei 50°C und unter 1,10 MPa Ethylen erhielt man 21 g Polyethylen.

BEISPIEL 13

Synthese von 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridin

[0062] 4-Amino-m-cresol (450 mg) und 300 mg 2,6-Diacetylpyridin wurden in 20 ml Methanol gelöst. Vier Tropfen Ameisensäure wurden zugesetzt, und die Lösung wurde 2 Tage gerührt. Der gelbe Feststoff wurde mit kaltem Methanol gewaschen. Ausbeute: 600 mg. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 8,35 (d, 2H), 7,85 (t, 1H), 6,53–6,74 (6H), 4,50 (s, 2H), 2,32 (s, 6H), 2,09 ppm (s, 6H).

BEISPIEL 14

Synthese von 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid

[0063] 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridin (73 mg) aus Beispiel 13 und 38 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden 16 Stunden in 10 ml THF gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Übertragen mit einer Kanüle wurde das schwarze Pulver dreimal mit THF gewaschen. Ausbeute: 90 mg.

BEISPIEL 15

Trägern von 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid auf $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$

[0064] 100 mg $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ aus Beispiel 4 wurden mit einer Lösung von 10,5 mg 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid in 10 ml Toluol vermischt. Nach 4 Stunden wurde die Toluolphase dekantiert, und der schwarze Feststoff wurde einmal mit Toluol gewaschen.

BEISPIEL 16

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 15

[0065] 100 ml Pentan und 100 ml MMAO-Lösung in Toluol (7 Gew.-% Al) wurden in einen 300 ml-Parr®-Autoklav gepumpt. Der in Beispiel 15 synthetisierte Katalysator (15,9 mg) wurde zugesetzt, und der Reaktor wurde auf 60°C erhitzt und mit 1,03 MPa Ethylen unter Druck gesetzt. Nach 60 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von Wasser gelöscht. Die im Pentan bei 25°C unlöslichen Teilchen wurden abgefiltert (6,1 g). Die Pentanphase wurde in einem Trenntrichter von dem Wasser abgetrennt. Das Pentan wurde aus der Pentanphase destilliert (Kopftemperatur 38°C), und man erhielt 6,2 g eines Öls, das bei Abkühlung auf 20°C fest wurde. Der in Pentan unlösliche Feststoff hatte einen Schmelzpunkt von 80–110°C, während das Material in der Pentanphase durch $^1\text{H-NMR}$ analysiert wurde und gezeigt wurde, daß es überwiegend aus α -Olefinen mit einer mittleren Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen bestand.

BEISPIEL 18

Synthese von 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridin

[0066] 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol (2,5 g) wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren synthetisiert. 2 g davon und 0,9 g 2,6-Diacetylpyridin wurden in 3 ml Methanol gelöst. Zwei Tropfen Ameisensäure wurden zugesetzt, und die Lösung wurde 40 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Siliciumdioxid, Lösungsmittel Ethylacetat:Hexan 1:1). Ausbeute: 1,5 g gelbes Pulver. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 8,46 (d, 2H), 7,93 (t, 1H), 6,92 (s, 4H), 3,65 (t, 4H), 2,63 (t, 4H), 2,22 (s, 6H), 2,01 (s, 12H), 1,86 ppm (quin., 4H).

BEISPIEL 19

Synthese von 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid

[0067] 500 mg 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridin und 190 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden 80 Minuten in 7 ml THF gerührt. Nach Filtration wurde das zurückbleibende purpurfarbene Pulver zweimal mit THF und einmal mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 600 mg.

BEISPIEL 20

Trägern von 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid auf $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$

[0068] 300 mg $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ aus Beispiel 4 wurden mit einer Lösung von 38,5 mg 2,6-Bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid in 10 ml CH_2Cl_2 vermischt. Nach 60 Minuten wurde die klare CH_2Cl_2 -Phase dekantiert, und der zurückbleibende grüne Feststoff wurde einmal mit CH_2Cl_2 gewaschen.

BEISPIEL 21

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 20

[0069] 100 ml Pentan, 1,0 ml MMAO-Lösung in Toluol (7 Gew.-% Al) und 0,3 ml Trimethylaluminium (2M-Lösung in Hexan) wurden in einen 300 ml-Parr®-Autoklav gepumpt. Der in Beispiel 20 synthetisierte heterogene Katalysator (8,0 mg) wurde zugesetzt, und die Suspension wurde 5 Minuten bei 25°C gerührt. Dann wurde der Reaktor auf 80°C erhitzt und mit 2,75 MPa Ethylen unter Druck gesetzt. Nach 120 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol gelöscht. Man erhielt weiße Polyethylenteilchen (51,9 g).

BEISPIEL 22

Synthese von (4-(4-Amino-3,5-Me₂-benzyl)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAn

[0070] 3 g 4,4'-Methylenbis(2,6-dimethylanilin) (von Aldrich) und 0,54 g Acenaphthochinon wurden in 50 ml Toluol gelöst. Vier Tropfen Schwefelsäure wurden zugesetzt, und die Lösung wurde 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt, und das erzeugte Wasser wurde kontinuierlich mit Hilfe einer Dean-Stark-Falle entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Siliciumdioxid, Lösungsmittel Ethylacetat:Hexan 1:1). Ausbeute: 1,2 g rotes Pulver. ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): 7,89 (d, 2H), 7,37 (t, 2H), 7,01 (s, 4H), 6,87 (s, 4H), 6,74 (s, 2H), 3,84 (s, 4H), 3,53 (s, 4H), 2,19 (s, 12H), 2,06 ppm (s, 12H).

BEISPIEL 23

Synthese von (4-(4-Amino-3,5-Me₂-benzyl)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAnNiBr₂

[0071] 60 mg (4-(4-Amino-3,5-Me₂-benzyl)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAn und 28 mg NiBr₂·dme wurden 14 Stunden in 5 ml CH₂Cl₂ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuum wurde das braune Produkt zweimal mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 70 mg braunes Pulver.

BEISPIEL 24

Trägern von (4-(4-Amino-3,5-Me₂-benzyl)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAnNiBr₂ auf SiO₂/Me₃Al

[0072] 100 mg SiO₂/Me₃Al aus Beispiel 4 wurden mit einer Lösung von 17,5 mg (4-(4-Amino-3,5-Me₂-benzyl)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAnNiBr₂ in 2 ml CH₂Cl₂ vermischt. Nach 60 Minuten wurde die CH₂Cl₂-Phase einem Vakuum ausgesetzt, und der zurückbleibende braune Feststoff wurde dreimal mit CH₂Cl₂ gewaschen.

BEISPIEL 25

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 24

[0073] 100 ml Pentan, 1,0 ml 0,91 M Lösung von Ethylaluminiumsesquichlorid in Toluol wurden in einen 300 ml-Parr®-Autoklav gepumpt. Der in Beispiel 24 synthetisierte Katalysator (11,9 mg) wurde zugesetzt, und der Reaktor wurde auf 60°C erhitzt und mit 1,03 MPa Ethylen unter Druck gesetzt. Nach 120 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol gelöscht. Man erhielt weiße Polyethylenteilchen (38,7 g).

BEISPIEL 26

Synthese von 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenylimino)ethyl]pyridin

[0074] 800 mg 2,3,4,5-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (von Aldrich) und 200 mg 2,6-Diacetylpyridin wurden in 6 ml Methanol gelöst. Zwei Tropfen Ameisensäure wurden zugesetzt, und die Lösung wurde 16 Stunden gerührt. Abgeschiedene gelbe Kristalle wurden zweimal mit kaltem Methanol gewaschen. Man erhielt 500 mg gelbes Pulver. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 8,44 (d, 2H), 7,91 (t, 1H), 3,45 (s, 4H), 2,15 (s, 6H), 2,13 (s, 12H), 1,94 ppm (s, 12H).

BEISPIEL 27

Synthese von 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid

[0075] 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenylimino)ethyl]pyridin (240 mg) und 95 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden 60 Minuten in 5 ml THF gerührt. Nach Filtration wurde das zurückbleibende graue Pulver dreimal mit THF und einmal mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 220 mg.

BEISPIEL 28

Trägern von 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid auf $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$

[0076] 100 mg $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ aus Beispiel 4 wurden mit einer Lösung von 11,6 mg 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenylimino)ethyl]pyridin-eisen(II)-chlorid in 25 ml CH_2Cl_2 vermischt. Nach 2 Stunden wurde die CH_2Cl_2 -Phase dekantiert, und der zurückbleibende schwarze Feststoff wurde zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen.

BEISPIEL 29

Polymerisation von Ethylen mit dem Katalysator von Beispiel 28

[0077] 100 ml Pentan und 1,5 ml MMAO-Lösung in Toluol (7 Gew.-% Al) wurden in einen 300 ml-Parr®-Autoklav gepumpt. Der in Beispiel 28 synthetisierte Katalysator (13,6 mg) wurde zugesetzt, und der Reaktor wurde auf 60°C erhitzt und mit 2,75 MPa Ethylen unter Druck gesetzt. Nach 30 Minuten wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol gelöscht. Man erhielt weiße Polyethylenteilchen (17,1 g).

BEISPIEL 30

Synthese von 2-(4-Amino-3,5-dibrom)ethan-1-ol

[0078] In einem 3-Liter-Rundkolben, der mit einem Gummiseptum verschlossen war, wurde 2-(4-Aminophenyl)ethanol (15 g, 109,3 mmol) in 450 ml Eisessigsäure gelöst. Brom (12,4 ml, 242 mmol) wurde tropfenweise mit einer Injektionsspritze bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten zugesetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 2 l Eiswasser gegossen. Der entstehende Feststoff wurde in einem Büchner-Trichter gefiltert und fünfmal mit 300 ml Eiswasser gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Dibromid befand sich zum größten Teil in der Acetatform. Ausbeute: 34 g (92,3%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,21 (s, arom, 2H), 4,42 (br s, NH_2 , 2H), 4,14 (t, $\text{CH}_2\text{-O}$, 2H), 2,75 (t, $\text{CH}_2\text{-Ph}$, 2H), 1,95 (s, $\text{CH}_3\text{-COOR}$, 3H). Die Hydrolyse des Acetats wurde erreicht, indem das rohe Dibromid (20 g) in MeOH (150 ml) gelöst wurde, K_2CO_3 (20 g), 10 ml H_2O zugesetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die Lösung wurde dann filtriert, und MeOH wurde in einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Dibromid wurde dann in Diethylether (150 ml) aufgelöst und mit Wasser (150 ml) gewaschen, um Restverunreinigungen zu entfernen. Die Wasserphase wurde mit Diethylether extrahiert. Beide Etherphasen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde (im Rotationsverdampfer) entfernt. Man erhielt einen beigefarbenen Feststoff. Ausbeute: 12,8 g (73,1%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,21 (s, arom, 2H), 4,42 (br s, NH_2 , 2H), 3,77 (t, $\text{CH}_2\text{-O}$, 2H), 2,69 (t, $\text{CH}_2\text{-Ph}$, 2H), 1,58 (br s, OH, 1H).

BEISPIEL 31

Synthese von 2-(4-Amino-3,5-diphenyl)ethanol

[0079] 2-(4-Amino-3,5-dibrom)ethanol (12,2 g, 41,4 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (5,6 g, 5,0 mmol), Phenylboronsäure (15,6 g, 127,9 mmol) und Na_2CO_3 (26,4 g, 248,7 mmol) wurden in einem entgasten Gemisch von 350 ml Toluol, 75 ml Ethanol und 125 ml Wasser aufgelöst und unter Argon 72 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach der Abkühlung unter Argon wurde die Wasserphase mit Diethylether extrahiert und mit der organischen Phase vereinigt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel/ CHCl_3) unter Inertatmosphäre gereinigt. Eine erste chromatographische Säule (W = 45 mm, L = 100 mm) wurde zur Durchführung einer groben Trennung verwendet, und eine zweite Säule (W = 45 mm, L = 210 mm) trennte das gewünschte orthodiphenyl-substituierte Amin als zweite Hauptfraktion ab (orangefarbene Bande). Anschließend an die Säulenchromatographie wurde eine Dünnschichtchromatographie (TLC) durchgeführt. Das orthodiphenyl-substituierte Amin lieferte einen charakteristischen blauen Fleck unter der UV-Lampe. Nach Entfer-

nen des Lösungsmittels erhielt man 6,9 g eines gelben Feststoffs (57,2%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,3–7,5 (m, arom, 10H), 6,98 (s, arom, 2H), 3,84 (t, $\text{CH}_2\text{-O}$, 2H), 2,82 (t, $\text{CH}_2\text{-Ph}$, 2H).

BEISPIEL 32

Synthese von 2,3-Butandion-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimin)

[0080] In einem geschlossenen 1-Liter-Rundkolben wurden 2,2 Äquivalente 2-(4-Amino-3,5-diphenyl)ethanol (3 g, 10,4 mmol) in Benzol aufgelöst, und eine katalytische Menge p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (110 mg, 0,58 mmol) wurde zugesetzt. Dann wurde 1 Äquivalent 2,3-Butandion (0,41 ml, 4,69 mmol) mit einer Injektionsspritze tropfenweise unter Rühren zugesetzt. Danach wurde der Kolben mit einer Dean-Stark-Falle und einem Rückflußkondensator verbunden. Nachdem das Gemisch 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde in einer kurzen chromatographischen Säule gereinigt (Siliciumdioxid, W = 45 mm, L = 100 mm). Nach Elution des nicht umgesetzten Amins und nach einem Wechsel des Lösungsmittelgemischs von $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ (5:1) zu $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ (2:1) wurde das Diimin als zweite orangefarbene Bande eluiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und das Diimin wurde durch Auflösen in warmer Methylenchlorid und Zusatz von Pentan weiter gereinigt. Nach Lagerung bei -30°C über Nacht wurde ein hellgelber Feststoff abgeschieden. Ausbeute: 1,0 g (33,9%) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,08–7,25 (m, arom, 24H), 3,86 (t, $\text{CH}_2\text{-O}$, 4H), 2,87 (t, $\text{CH}_2\text{-Ph}$, 4H), 1,38 (s, $\text{CH}_3\text{-C=N}$, 6H). Analyse: Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 84,04; H, 6,41; N, 4,46; O, 5,09, gefunden: C 83,02; H, 6,41; N, 4,31; O, 5,12.

BEISPIEL 33

Synthese von 2,3-Butandion-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimin) NiBr_2

[0081] 2,3-Butandion-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimin) (448 mg, 0,713 mmol) und NiBr_2 (dme) (200 mg, 0,648 mmol) wurden 18 Stunden in 10 ml trockenem CH_2Cl_2 unter Argon gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde das braune Pulver fünfmal mit 15 ml trockenem Diethylether gewaschen und kanülenfiltriert. Ausbeute: 500 mg (91,1%). Analyse: Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{NiBr}_2$: C, 62,37; H, 4,76; N, 3,31; O, 3,78, gefunden: C, 62,27; H, 4,86; N, 3,22; O, 4,04.

BEISPIEL 34

Herstellung des Trägers $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$

[0082] Siliciumdioxid (8 g) wurde vorsichtig mit 40 ml trockenem Toluol und 12 ml einer 2M Me_3Al -Lösung vermischt. 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mehrmals vorsichtig geschüttelt, um eine Fragmentierung des Siliciumdioxids zu vermeiden. Das behandelte Siliciumdioxid wurde schließlich dreimal mit Toluol (40 ml) und einmal mit Pentan (40 ml) gewaschen. Das Material wurde unter Vakuum bei 25°C getrocknet.

BEISPIEL 35

Trägern von 2,3-Butandion-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimin) NiBr_2 auf $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$

[0083] 2,3-Butandion-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimin) NiBr_2 (100 mg, am Beispiel 33) wurde 15 Minuten in 25 ml CH_2Cl_2 gerührt. $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ (600 mg, am Beispiel 34) wurde zugesetzt und vorsichtig mit dem Katalysatorvorläufer vermischt. Fast sofort wurde der gesamte Katalysatorvorläufer auf dem Siliciumdioxid eingefangen, und die Lösung wurde klar. Man ließ die Reaktion eine Stunde lang laufen, wonach die CH_2Cl_2 -Phase unter Vakuum entfernt wurde und der braune Feststoff einmal mit 15 ml CH_2Cl_2 gewaschen wurde. Nach Kanülenfiltration wurde der braune Feststoff unter Vakuum getrocknet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation, das den Schritt aufweist, in dem
 - (a) ein Übergangsmetallkomplex eines Übergangsmetalls der Gruppen 6–10 (IUPAC-Notation) und eines neutralen zweizähligen Liganden oder eines neutralen dreizähligen Liganden, wobei der Ligand eine erste reaktionsfähige Gruppe enthält, mit
 - (b) einem festen Träger mit einer daran gebundenen komplementären zweiten reaktionsfähigen Gruppe unter Bedingungen in Kontakt gebracht wird, die so beschaffen sind, daß die erste reaktionsfähige Gruppe und die

komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe miteinander Wechselwirken, um eine Innenbindung oder kovalente Bindung zu bilden;

das aber keine derartigen Prozesse enthält, welche die folgenden Schritte (1) und (2) beide aufweisen:

(1) Inkontaktbringen, bei einer Temperatur zwischen -20°C und 90°C , eines Trägermaterials und einer Lösung mindestens eines zweizähligen Diiminkomplexes von Nickel oder Palladium, der mindestens eine Gruppe OSi(R)_3 enthält, wobei jedes R, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C1-C20-Alkyl, C3-C20-Cycloalkyl, C6-C20-Aryl, C2-C20-Alkenyl, C7-C20-Aralkyl, C8-C20-Arylalkenyl und C8-C20-Alkenylaryl in linearer oder verzweigter Form besteht; und

(2) entweder (i) Filter und Waschen mit einem Lösungsmittel, das unter einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch davon ausgewählt ist, oder (ii) Entfernen des Lösungsmittels aus der Lösung und Erwärmen des festen Rückstands auf eine Temperatur zwischen 25°C und 150°C .

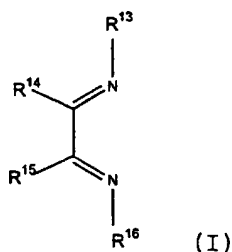
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste reaktionsfähige Gruppe eine Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-Gruppe, Carboxylester, Alkoxysilan, Thiol, Siloxan, Silanol, Hydrosilan, Aminosilan, Halogensilan, an Aluminium, Zink oder Magnesium gebundene Alkylgruppen, Boran, Sulfonatester, Epoxid, Keton, Aldehyd, Carboxylatsalz, Isocyanat, Ammoniumsalz, Phosphin oder Sulfonatsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die erste reaktionsfähige Gruppe eine Hydroxyl- oder Aminogruppe ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die komplementäre zweite reaktionsfähige Gruppe Isocyanat, Acylhalogenid, Alkoxysilan, Siloxan, Silanol, Hydrosilan, Aminosilan, Halogensilan, eine an Aluminium, Zink oder Magnesium gebundene Alkylgruppe, Boran, Phosphin oder ein Alkylhalogenid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger ein organisches Polymer, ein anorganisches Oxid oder ein Magnesiumhalogenid ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der neutrale zweizählige Ligand durch



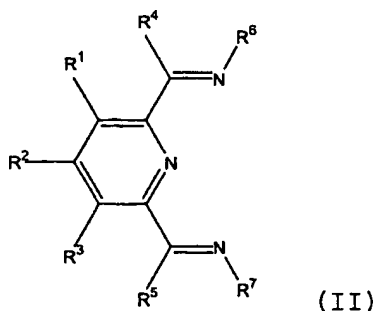
gegeben ist, wobei:

R13 und R16 jeweils unabhängig voneinander Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind, vorausgesetzt, daß an das Atom, welches an das Imino-Stickstoffatom gebunden ist, mindestens zwei Kohlenstoffatome gebunden sind; und

R14 und R15 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, oder R14 und R15 zusammengekommen Hydrocarbylen oder substituiertes Hydrocarbylen sind, um einen carbocyclischen Ring zu bilden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Übergangsmetall Nickel ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der neutrale dreizählige Ligand durch



gegeben ist, wobei

R1, R2, R3, R4 und R5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei von R1, R2 und R3 nachbarständig zueinander sind, zusammengenommen einen Ring bilden können; und R6 und R7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Übergangsmetall Eisen oder Cobalt ist.

10. Geträgerte Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation, die einen Übergangsmetallkomplex eines Übergangsmetalls der Gruppen 6–10 und eines neutralen dreizähligen Liganden sowie ein Trägermaterial aufweist, wodurch der Übergangsmetallkomplex über eine Innenbindung oder eine kovalente Bindung zwischen dem neutralen dreizähligen Liganden und dem Träger an das Trägermaterial gebunden wird, die aber keine derartigen Katalysatorkomponenten für Olefinpolymerisation enthält, die durch ein Verfahren herstellbar sind, das die folgenden Schritte a) und b) beide aufweist:

a) Reagierenlassen eines Diimin-Liganden mit einem porösen anorganischen Träger, wobei der Ligand durch Formel I oder Formel II dargestellt wird,



wobei

n gleich 0 oder 1; m gleich 1, 2 oder 3 ist;

jedes R1, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den folgenden Komponenten besteht: Wasserstoff, einer einwertigen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffgruppe, die wahlweise Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; unter dem Vorbehalt, daß mindestens eine R1-Gruppe durch die Formel $R_5OSi(R)_3$ dargestellt wird; wobei jedes R, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C1-C20-Alkyl, C3-C20-Cycloalkyl, C6-C20-Aryl, C2-C20-Alkenyl, C7-C20-Arylalkyl, C7-C20-Alkylaryl, C8-C20-Arylalkenyl und C8-C20-Alkenylaryl in linearer oder verzweigter Form besteht; und jedes R5, das gleich oder voneinander verschieden ist, eine zweiwertige aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wahlweise 1 bis 5 Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält;

jedes R2, das gleich oder voneinander verschieden ist, ein Radikal ist, das 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wobei diese Gruppe wahlweise Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und Bor enthält;

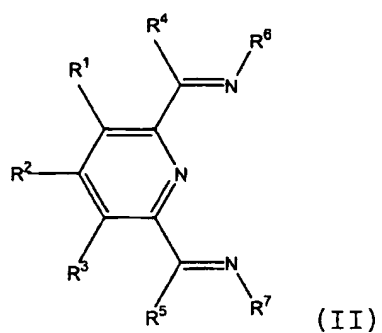
R3 eine zweiwertige aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und wahlweise 1 bis 5 Heteroatome der Gruppen 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält;

jedes R4, das gleich oder voneinander verschieden ist, Wasserstoff oder ein Radikal ist, das 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält; wobei diese Gruppe wahlweise Heteroatome der Gruppen 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält;

zwei oder mehrere der Komponenten R1, R2, R3, R4 und R5 sich auch vereinigen können, um einen 4- bis 15-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring zu bilden; wobei der Ring wahlweise Heteroatome der Gruppen 14 bis 16 des Periodensystems der Elemente und/oder Bor enthält; und

(b) Behandeln des Reaktionsgemischs mit einer Verbindung mit der allgemeinen Formel L_qMX_2 , wobei M unter den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist, X, das gleich oder voneinander verschieden ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Halogen, Wasserstoff, OR, $N(R)_2$, C1-C20-Alkyl oder C6-C20-Aryl besteht; wobei zwei X zusammengenommen auch ein aromatischer oder aliphatischer zweiwertiger Ligand sein können, der zwei gleiche oder verschiedene Donatoratome enthält, die zu den Gruppen 14–16 des Periodensystems der Elemente gehören; L ein instabiler Ligand und q gleich 0, 1 oder 2 ist.

11. Geträgerte Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation nach Anspruch 10, wobei der neutrale dreizählige Ligand durch



gegeben ist, wobei:

R1, R2, R3, R4 und R5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, daß irgend zwei von R1, R2 und R3 nachbarständig zueinander sind, zusammengekommen einen Ring bilden können und R6 und R7 Aryl oder substituiertes Aryl sind.

12. Geträgerte Katalysatorkomponente für Olefinpolymerisation nach Anspruch 11, wobei das Übergangsmetall Eisen oder Cobalt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen