

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. August 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/066522 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 4/70, 10/00
SCHULTE, Jörg [DE/DE]; Leipziger Strasse 75, 60487 Frankfurt (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, 60529 Frankfurt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01602
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 2002 (15.02.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 07 525.1 17. Februar 2001 (17.02.2001) DE
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE).



WO 02/066522 A1

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND PROVIDED AS A CATALYST CONSTITUENT, AND USE THEREOF FOR PRODUCING POLYOLEFINS

(54) Bezeichnung: ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNG ALS KATALYSATORBESTANDTEIL, UND VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to transition metal compounds (non-metallocenes), which contain oxazolin groups in the ligand system and which are provided as a catalyst constituent for polymerizing olefins, and to the use of these transition metal compounds for polymerizing olefins.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetallverbindungen (Non-Metallocene), enthaltend Oxazolin-Gruppen im Ligandensystem als Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen sowie Verwendung in der Polymerisation von Olefinen.

Beschreibung

ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNG ALS KATALYSATORBESTANDTEIL, UND VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetallverbindungen (Non-Metallocene), enthaltend Oxazolin-Gruppen im Ligandsystem, als Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen sowie Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung in der Polymerisation von Olefinen.

In den letzten Jahren wurden zur Olefinpolymerisation neben herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren insbesondere Metallocene verwendet, um Polyolefine mit neuen Eigenschaftsprofilen herzustellen. Metallocene können in Kombination mit einem oder mehreren Cokatalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Die häufig vielstufige Synthese und Verwendung von Metallocenen stellt aber heute noch einen erheblichen Kostenfaktor dar.

Sogenannte Non-Metallocene-Komplexe und deren Verwendung in der Olefinpolymerisation sind bekannt. In WO 96/23010 werden Übergangsmetall-Komplexe, enthaltend Diimin-Gruppen als Liganden, deren Herstellung und deren Verwendung in der Olefinpolymerisation beschrieben.

Aus WO 00/69923 sind einzelne metallorganische Komplexe bekannt, die jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

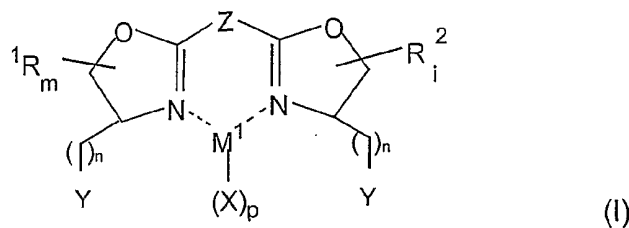
In EP-A0942010 sind weitere Übergangsmetallkomplexe, enthaltend Oxazolin-Derivate als Liganden und deren Verwendung in der Polymerisation von Olefinen beschrieben

Die in der Literatur beschriebenen Non-Metallocen-Komplexe zeichnen sich nicht immer durch eine überragende Polymerisationsaktivität aus und insbesondere ist es noch nicht gelungen isotaktisches Polypropylen in ausreichender Taktizität herzustellen.

Es bestand daher die Aufgabe, neue Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren, die einfach und kostengünstig herzustellen sind und die in der Polymerisation von Olefinen eine hohe Polymerisationsaktivität und Stereo- wie auch Regioselektivität zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Oxazolin-Derivaten Ligandstrukturen aufgebaut werden können, die durch Umsetzung mit einer Übergangsmetallverbindung zu einem Übergangsmetallkomplex reagieren können, der für die Polymerisation von Olefinen eignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



worin

M^1 ein Metall aus der Gruppe der Elemente Ti, Zr, Hf, Ni, V, W, Mn, Rh, Ir, Cu, Co, Fe, Pd, Sc, Cr und Nb ist

R^1 , R^2 jeweils gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, oder $Si(R^{12})_3$ sind, worin R^{12} jeweils gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl ist, oder R^1 , R^2 sind jeweils gleich oder verschieden, eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{25} -Alkyl, besonderes bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist,

- oder die Reste R^1 und R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und R^2 jeweils so an den Oxazolring gebunden sein, daß die Reste R^1 bzw. R^2 und die sie mit dem Oxazolring verbindenden Atome jeweils ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- n gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist und wenn n die Zahl 0 ist mindestens ein Rest R^1 , R^2 ungleich Wasserstoff ist,
- m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,
- i gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,
- X gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, ein Halogenatom oder OR^9 , SR^9 , $OSi(R^9)_3$, $Si(R^9)_3$, $P(R^9)_2$ oder $N(R^9)_2$ bedeuten, worin R^9 ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine halogenierte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} -Arylgruppe sind, oder der oder die Reste X eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluoethansulfonylgruppe sind.
- Y gleich ein OR^{10} , SR^{10} , $OSi(R^{10})_3$, $Si(R^{10})_3$, $P(R^{10})_2$ oder $N(R^{10})_2$ bedeuten bedeuten, worin die einzelnen R^{10} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine halogenierte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} -Arylgruppe sind, und Y mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein cyclisches System bilden kann,
- p gleich 1, 2, 3 oder 4 sein kann, und
- Z ein verbrückendes Strukturelement der Formel $M^2R^{13}R^{14}$, worin M^2 Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, Germanium, Bor, Aluminium oder Zinn ist und R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{24} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{24} -Arylalkyl, C_7 - C_{24} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{24} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{24} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{24} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder Trimethylsilyl bedeuten, wobei die Reste R^{13} und R^{14} so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R^{13} und R^{14} mit den sie verbindenden Atomen ein

C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, zwischen den beiden Oxazolringen bezeichnet, ausgenommen die Verbindungen [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]MnCl₂; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]CrCl₂; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]FeCl₂; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]FeCl₃; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]VCl₃; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]TiCl₃ und [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridin]ScCl₃, zur Polymerisation von Olefinen.

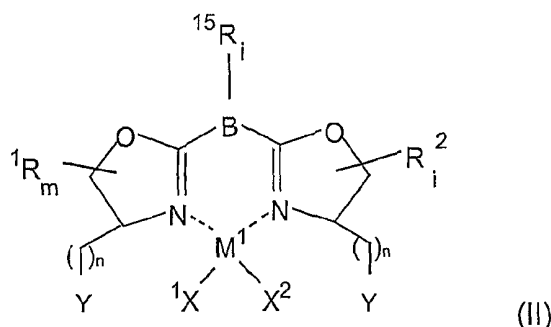
Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, C(C₆H₅)₂, (C₆H₄)₂, (C₁₂H₈)₂, (C₂₀H₁₂)₂, NH, N-CH₃, N-(C₆H₅), N-C₃H₇, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄, 2,6 bipyridine, oder 2,2'-(C₆H₄)₂ sowie 1,2-(methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2-(1,2-dimethyl-ethandiyl)-.

Unter dem Begriff einer C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltigen Gruppe werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die Reste C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl verstanden.

Unter dem Begriff einer C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltigen Gruppe werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die Reste C₁-C₂₅-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy verstanden.

Unter dem Begriff einer C₁-C₂₄-kohlenwasserstoffhaltigen Gruppe werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die Reste C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₂₄-Arylalkyl, C₇-C₂₄-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₄-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy verstanden.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II)



worin

M^1 gleich Ni, Pd, Co, Fe, Ti, Zr oder Hf ist,

R^1, R^2 jeweils gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{12})_3$ sind,

worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl ist,

oder R^1, R^2 sind jeweils gleich oder verschieden, eine C_1-C_{30} -

kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1-C_{25} -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl,

C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy

ist, oder die Reste R^1 und R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 bzw. R^2 und die sie mit dem Oxazolring verbindenden Atome jeweils ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

n gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist und

wenn n die Zahl 0 ist mindestens ein Rest R^1, R^2 ungleich Wasserstoff ist,

m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

i gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

j jeweils gleich 1, oder 2 ist,

X^1, X^2 jeweils gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine

C_1-C_{10} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl, ein Halogenatom oder $OR^9, SR^9, OSi(R^9)_3, Si(R^9)_3, P(R^9)_2$ oder $N(R^9)_2$

bedeuten, worin R^9 ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine

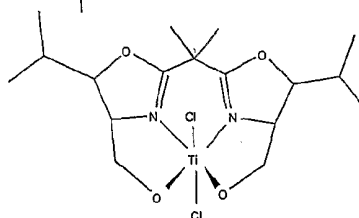
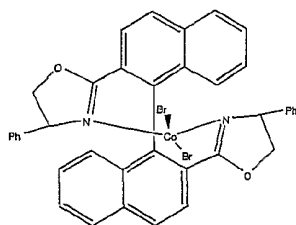
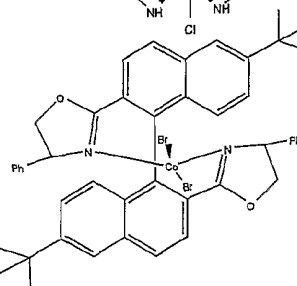
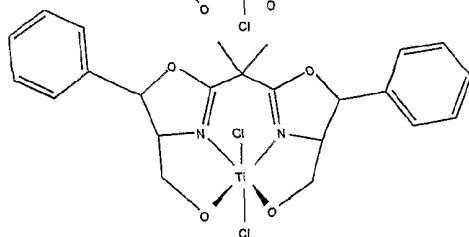
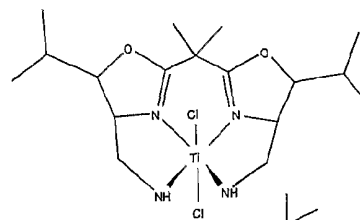
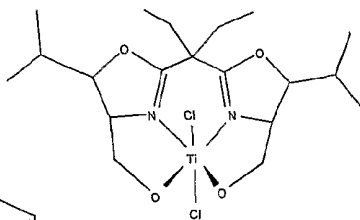
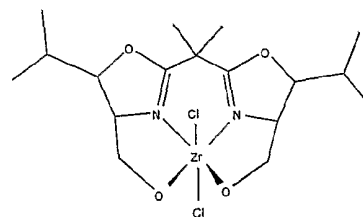
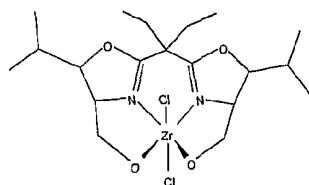
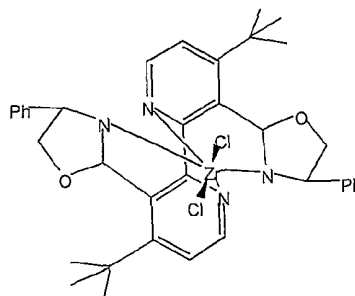
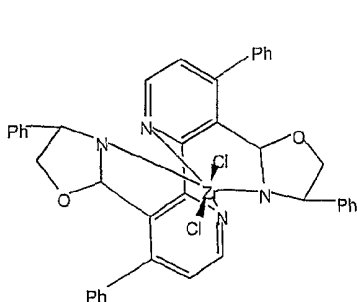
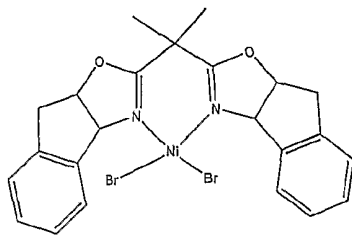
halogenierte C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte

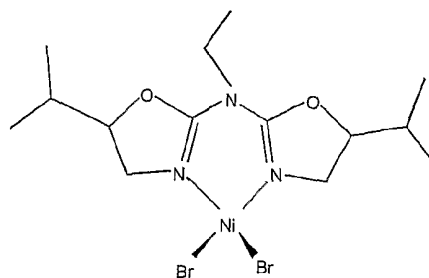
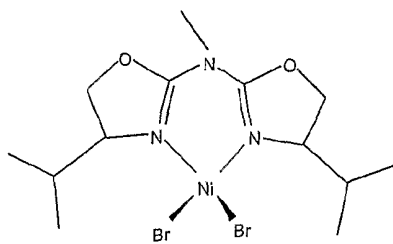
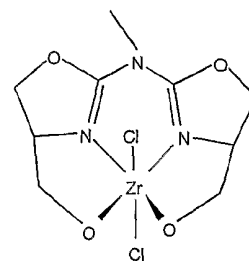
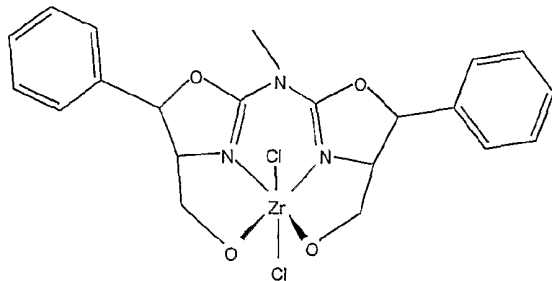
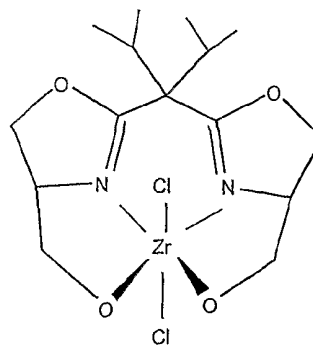
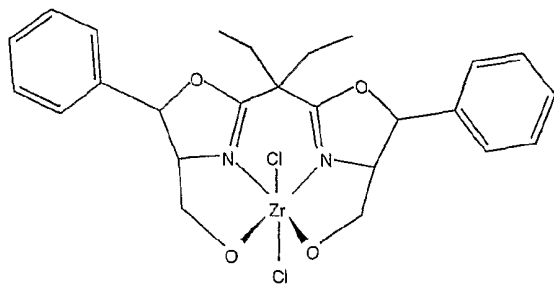
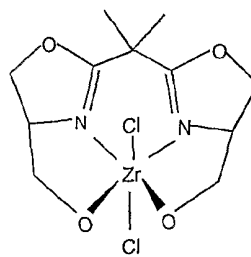
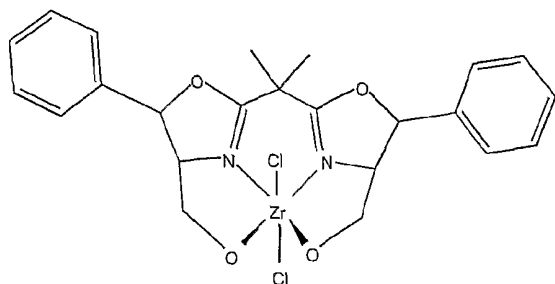
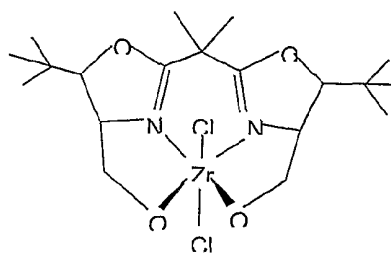
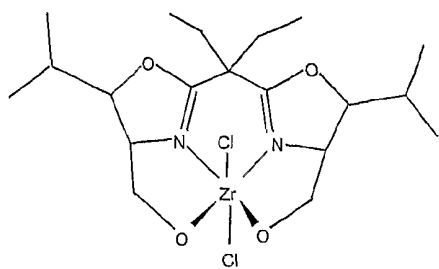
C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, oder die Reste X1, X2 eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxy-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonylgruppe sind.

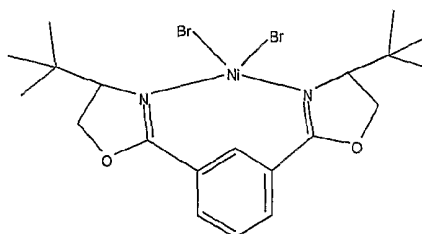
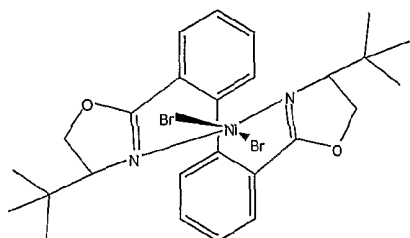
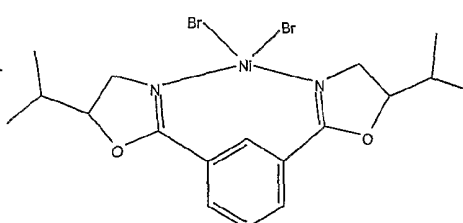
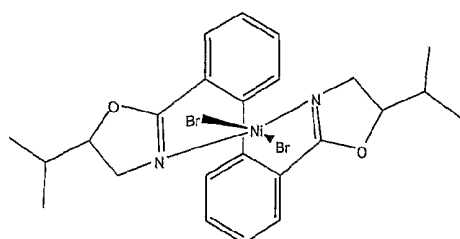
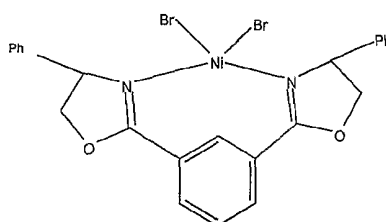
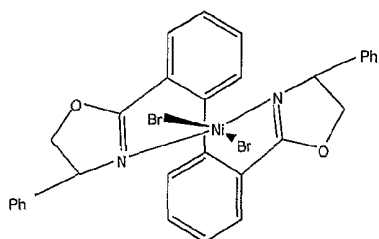
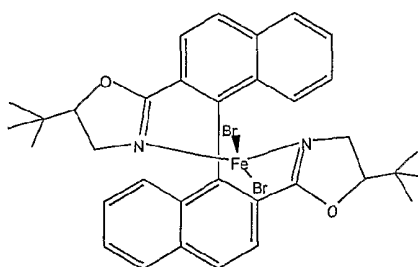
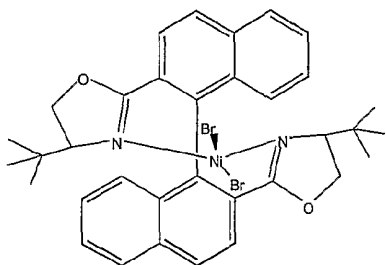
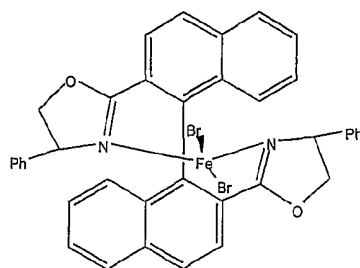
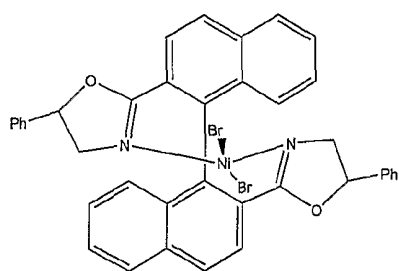
R¹⁵ jeweils gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₄-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₂₄-Arylalkyl, C₇-C₂₄-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₄-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder Trimethylsilyl bedeuten oder mehrere Reste R¹⁵ so miteinander verbunden sein können, daß sie ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

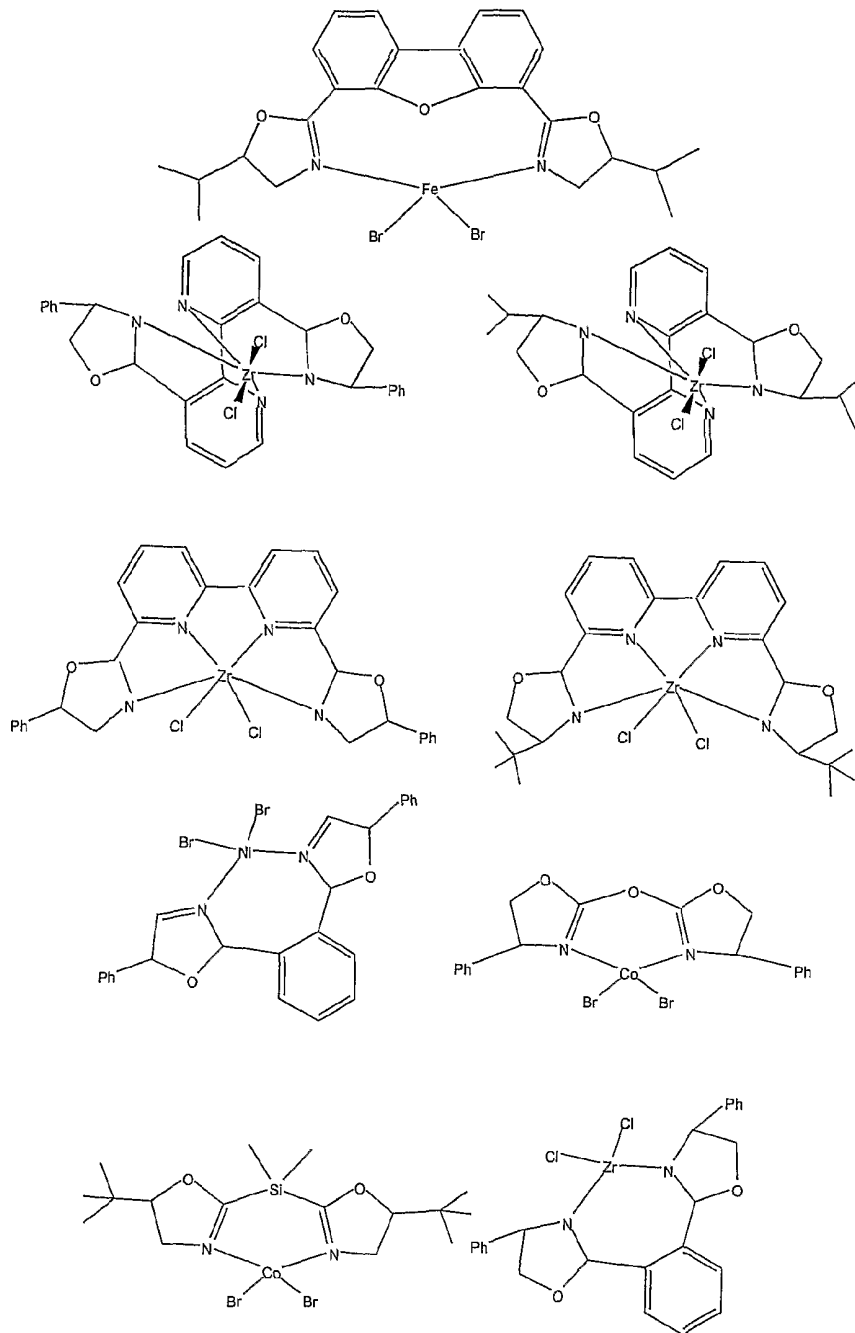
B den für den Rest Z in Formel (I) beschriebenen Resten entspricht,
Y gleich ein OR¹⁰, SR¹⁰, OSi(R¹⁰)₃, Si(R¹⁰)₃, P(R¹⁰)₂ oder N(R¹⁰)₂ bedeuten bedeuten, worin die einzelnen R¹⁰ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, und Y mit einem oder mehreren Resten R¹ und/oder R² ein cyclisches System bilden kann,

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II) sind:









Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel (I). Diese Katalysatorsysteme enthalten neben mindestens einer Verbindung der Formel (I) mindestens einen Cokatalysator.

Der Cokatalysator, der zusammen mit mindestens einer Übergangsmetallverbindung der Formel I das Katalysatorsystem bildet, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit der Übergangsmetallverbindung, diese in eine kationische Verbindung überführt.

Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel IX

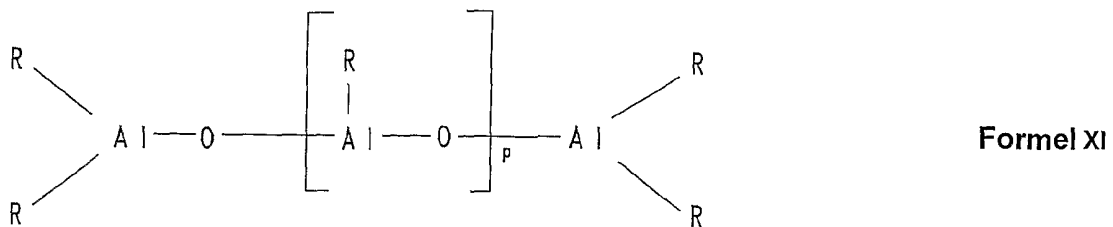


verwendet.

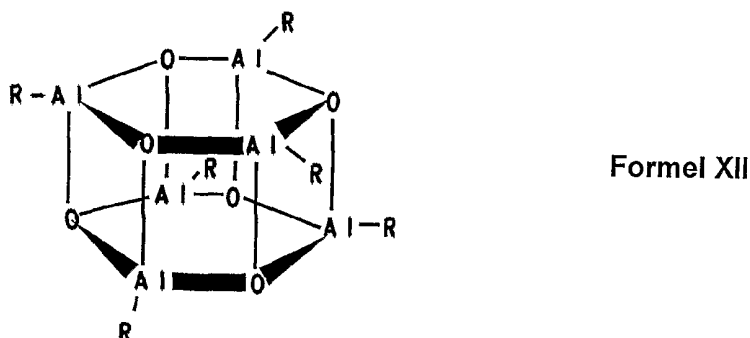
Weitere geeignete Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel X



oder linear wie in Formel XI



oder vom Cluster-Typ wie in Formel XII



sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

Die Reste R in den Formeln IX, X, XI und XII können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-0,302,424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium,

Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise

Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- .

Als kationisches Gegenion werden protonierte Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, N, N-Dimethylbenzylamin sowie deren Derivate, N, N-Dimethylcyclohexylamin sowie deren Derivate, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen oder Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche ionischen Verbindungen sind

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,

Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,

Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,

Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,

Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,

Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,

N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,

N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,

Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
N, N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
N, N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat, sowie deren Borat- bzw. Aluminat-
Salze mit Metallen der I. und/oder II. Gruppe der Elemente, insbesondere Lithium,
Kalium, Natrium,
Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer
ionischen Verbindung eingesetzt werden.

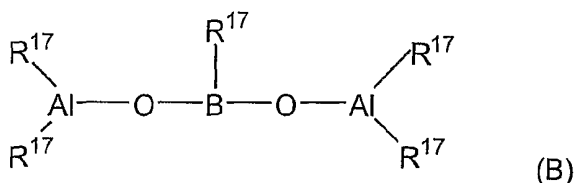
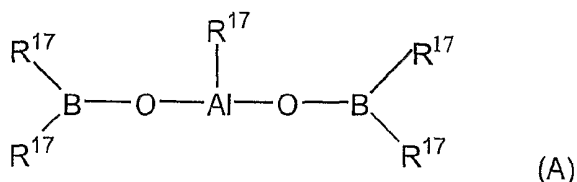
Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen
wie z.B.

7,8-Dicarbaundecaboran(13),
Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,
Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,
Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
4-Carbanonaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,

Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),
 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III)
 von Bedeutung.

Als Cokatalysatorsysteme sind ebenfalls Kombinationen aus mindestens einem der oben genannten Amine und optional einem Träger mit elementorganischen Verbindungen wie sie im Patent WO 99/40129 beschrieben sind, von Bedeutung. Die in WO 99/40129 genannten Träger mit elementorganischen Verbindungen sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

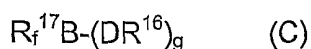
Bevorzugte Bestandteil dieser Cokatalysatorsysteme sind die Verbindungen der Formeln (A) und (B),

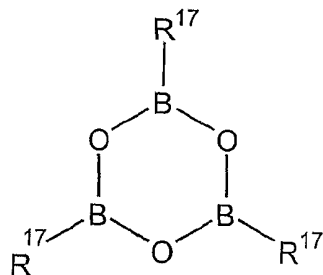


worin

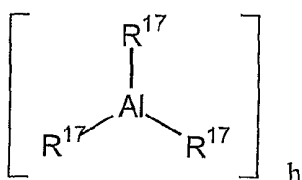
R^{17} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl. R^{17} kann auch eine $-\text{OSiR}_3$ -Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^{17} haben.

Als weiterer bevorzugter Cokatalysator sind darüber hinaus allgemein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (C) und/oder (D) und/oder (E) mit mindestens einer Verbindung der Formel (F) entstehen.





(E)



(F)

worin

R^{16} ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl sein kann und worin

R^{17} die gleiche Bedeutung wie vorstehend genannte hat,

X^4 ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist,

D ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei z + y ungleich 0 sind,

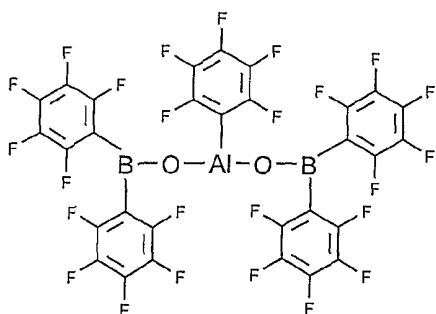
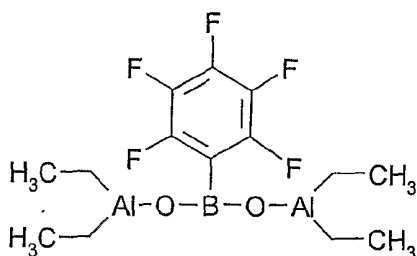
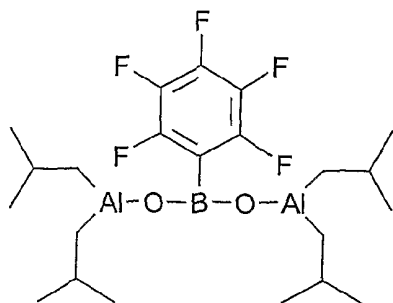
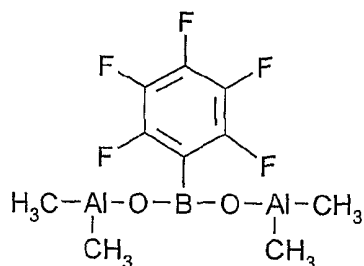
h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

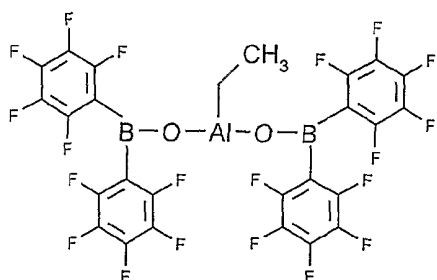
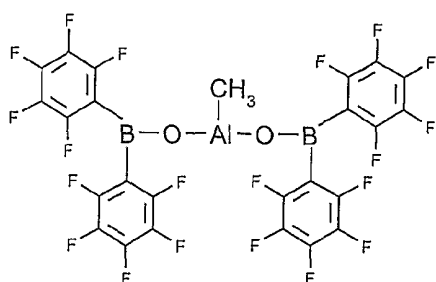
Gegebenenfalls werden die elementorganischen Verbindungen mit einer Organometallverbindung der Formel IX bis XII und oder XIII $[M^5R^{19}_q]_k$ kombiniert,

worin M^5 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der

Elemente ist, R^{19} gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} - Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Aryl-alkyl oder C_7 - C_{40} -Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Beispiele für die kokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln A und B sind





Bei den Organometallverbindungen der Formel **XIII** handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewisäuren worin M^5 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel **IX** sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

Als weitere Cokatalysatoren, die ungeträgert oder geträgert vorliegen können, sind die in EP-A-924223, DE-A-19622207, EP-A-601830, EP-A-824112, EP-A-824113, EP-A-811627, WO97/11775 und DE-A-19606167 genannten Verbindungen zu verwenden.

Die Trägerkomponente des Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium, Titan und entsprechende Oxid-Mischungen, sowie

Hydrotalzite. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B.: MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium,

Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- a) Herstellung einer Mischung aus mindestens einer Verbindung der Formel (I) und mindestens einem Cokatalysator in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel,

- b) Aufbringen der aus Schritt a) erhaltenen Mischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger,
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung
- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

Bevorzugte Lösemittel in Schritt a) sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Verbindung der Formel (I) und Cokatalysator in dem gewählten Lösemittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Verbindung der Formel (I) können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall in der Verbindung der Formel (I) von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 % igen Lösungen ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung wird die Verbindung der Formel (I) in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, die Verbindung der Formel (I) getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 und 100 C.

Die voraktivierte Lösung bzw. das Gemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Non-Metallocen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Non-Metallocen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Non-Metallocen-Cokatalysatorgemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Non-Metallocen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist. Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem

Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben. Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines α -Olefins (beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan) als modifizierende Komponente oder ein Antistatikum (wie in US Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Non-Metallocen-Komponente (Verbindung gemäß Formel I) beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dargestellten Katalysatorsysteme eignen sich besonders zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R_m\text{-CH=CH-R}_n$ polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Buten Hexen oder Vinylcyclohexan, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis

200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

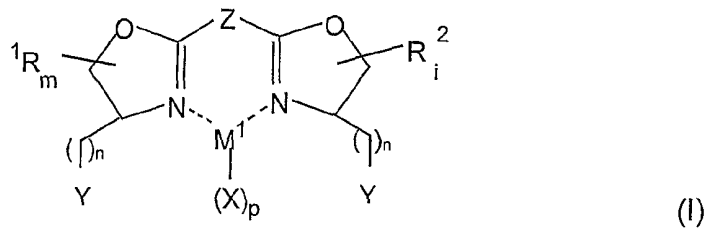
Das Katalysatorsystem kann dem Polymerisationssystem pur zugeführt werden oder zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt werden. Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



worin

M^1 ein Metall aus der Gruppe der Elemente Ti, Zr, Hf, Ni, V, W, Mn, Rh, Ir, Cu, Co, Fe, Pd, Sc, Cr und Nb ist

R^1 , R^2 jeweils gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, oder $Si(R^{12})_3$ sind, worin R^{12} jeweils gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl ist, oder R^1 , R^2 sind jeweils gleich oder verschieden, eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{25} -Alkyl, besonderes bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist,

oder die Reste R^1 und R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und R^2 jeweils so an den Oxazolring gebunden sein, daß die Reste R^1 bzw. R^2 und die sie mit dem Oxazolring verbindenden Atome jeweils ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

n gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist und wenn n die Zahl 0 ist mindestens ein Rest R^1 , R^2 ungleich Wasserstoff ist,

m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

i gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

X gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -

kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom oder OR⁹, SR⁹, OSi(R⁹)₃, Si(R⁹)₃, P(R⁹)₂ oder N(R⁹)₂ bedeuten, worin R⁹ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, oder der oder die Reste X eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonylgruppe sind.

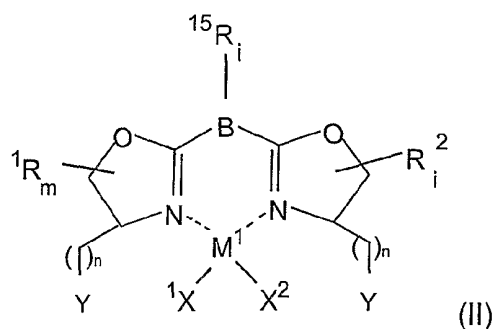
Y gleich ein OR¹⁰, SR¹⁰, OSi(R¹⁰)₃, Si(R¹⁰)₃, P(R¹⁰)₂ oder N(R¹⁰)₂ bedeuten bedeuten, worin die einzelnen R¹⁰ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, und Y mit einem oder mehreren Resten R¹ und/oder R² ein cyclisches System bilden kann,

p gleich 1, 2, 3 oder 4 sein kann, und

Z ein verbrückendes Strukturelement der Formel M²R¹³R¹⁴, worin M² Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, Germanium, Bor, Aluminium oder Zinn ist und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₄-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₂₄-Arylalkyl, C₇-C₂₄-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₄-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder Trimethylsilyl bedeuten, wobei die Reste R¹³ und R¹⁴ so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R¹³ und R¹⁴ mit den sie verbindenden Atomen ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, zwischen den beiden Oxazolringen bezeichnet, ausgenommen die Verbindungen [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]MnCl₂; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]CrCl₂; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]FeCl₂; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]FeCl₃; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]VCl₃; [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]TiCl₃ und [2,6-Bis-(4S-isopropyl-2-oxaziln-2-yl)pyridin]ScCl₃, zur Polymerisation von Olefinen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 jeweils gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, oder $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$ sind, worin R^{12} jeweils gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl ist, oder R^1 , R^2 sind jeweils gleich oder verschieden C_1 - C_{25} -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder die Reste R^1 und R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 bzw. R^2 und die sie mit dem Oxazolring verbindenden Atome jeweils ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

3. Verwendung von Verbindungen der Formel (II)



worin

M^1 gleich Ni, Pd, Co, Fe, Ti, Zr oder Hf ist,

R^1 , R^2 jeweils gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$ sind, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl ist, oder R^1 , R^2 sind jeweils gleich oder verschieden, eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{25} -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -

- Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder die Reste R¹ und R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ bzw. R² und die sie mit dem Oxazolring verbindenden Atome jeweils ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- n gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist und wenn n die Zahl 0 ist mindestens ein Rest R¹, R² ungleich Wasserstoff ist,
- m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,
- i gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,
- j jeweils gleich 1, oder 2 ist,
- X¹, X² jeweils gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom oder OR⁹, SR⁹, OSi(R⁹)₃, Si(R⁹)₃, P(R⁹)₂ oder N(R⁹)₂ bedeuten, worin R⁹ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, oder die Reste X¹, X² eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonylgruppe sind.
- R¹⁵ jeweils gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₄-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl-, i-Propyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₂₄-Arylalkyl, C₇-C₂₄-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₄-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₂₄-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder Trimethylsilyl bedeuten oder mehrere Reste R¹⁵ so miteinander verbunden sein können, daß sie ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und
- B den für den Rest Z in Formel (I) beschriebenen Resten entspricht,
- Y gleich ein OR¹⁰, SR¹⁰, OSi(R¹⁰)₃, Si(R¹⁰)₃, P(R¹⁰)₂ oder N(R¹⁰)₂ bedeuten bedeuten, worin die einzelnen R¹⁰ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, und Y mit einem oder mehreren Resten R¹ und/oder R² ein cyclisches System bilden kann.

4. Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) definiert in Anspruch 1 und mindestens einen Cokatalysator.
5. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Cokatalysator mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder mindestens eine Lewis-Säure oder mindestens eine ionischen Verbindung ist, die die Verbindung der Formel (I) in eine kationische Verbindung überführt.
6. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Träger enthält.
7. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 4 zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Homopolymerisation oder eine Copolymerisation von einem oder mehreren Olefinen handelt.
9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F4/70 C08F10/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 942 010 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 15 September 1999 (1999-09-15) cited in the application claims 1-8 example 4 --- -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 June 2002		Date of mailing of the international search report 26/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01602

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>IMANISHI Y ET AL: "OLEFIN POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION WITH SOLUBLE TRANSITION-METAL COMPLEX CATALYSTS" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, vol. 38, 27 November 2000 (2000-11-27), pages 4613-4626, XP000975620 ISSN: 0887-624X page 4615; figure 2; examples 7,8 page 4616, paragraph 3 page 4622; tables VIII,IX page 4622, column 2</p> <p>---</p>	3
Y	<p>RUSH S ET AL: "PALLADIUM(II)-CATALYZED OLEFIN ADDITION POLYMERIZATIONS OF 3,3-DIALKYL-SUBSTITUTED CYCLOPROPENES" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 30, no. 24, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 7375-7385, XP000724681 ISSN: 0024-9297 abstract page 7377; table 2 page 7376, column 2, paragraph 2; examples 5C,5D</p> <p>---</p>	1-8
Y	<p>LOWENTHAL R E ET AL: "ASYMMETRIC CATALYTIC CYCLOPROPANATION OF OLEFINS: BIS-OXAZOLINE COPPER COMPLEXES" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 31, no. 42, 1990, pages 6005-6008, XP002021203 ISSN: 0040-4039 page 6005; example 3 table 1</p> <p>---</p>	1-8
Y	<p>HALL, JONATHAN ET AL: "Synthesis and structure of the copper(II) complex of a chiral bis(dihydrooxazole) ligand" HELV. CHIM. ACTA (1991), 74(1), 1-6 , XP001073730 page 2; figures 1,2</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/01602

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: -
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet Additional Matter PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Field I.2

Relevant Patent Claims Nos. 1-9 refer to an excessively large number of possible compounds. In fact, they comprise so many possible options that they appear, in the given context, unclear under the terms of PCT Article 6 as if they enabled a meaningful search. For this reason, the search was directed at the portions of the patent claims which can be regarded as concisely worded, namely at compounds of formula (I) or (II), in which Z contains only one atom M2 and M2 is directly bound to the two N atoms, and in which $n = 1$.

N.B.: It is unclear whether Y has to be present or not: According to Claims Nos. 1 and 3, a substituent of this type has to be present, but in the inventive compounds, which are cited in the description (pages 7-10), it is not always revealed (Ph, iPr, H, tBu).

There are also no examples in the application that eliminate this lack of clarity.

The applicant is therefore advised that patent claims laid to inventions for which no international search report was drafted cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out the international preliminary examination, the EPO also, as a rule, does not carry out a preliminary examination of subject matter for which no search has been conducted. This is also valid in the event that the patent claims have been amended after receipt of the international search report (PCT Article 19), or in the event that the applicant submits new patent claims pursuant to the procedure in accordance with PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0942010	A	15-09-1999	
		EP 0942010 A1	15-09-1999
		JP 2000026437 A	25-01-2000
		SG 78337 A1	20-02-2001
		US 6242377 B1	05-06-2001
		US 2001027162 A1	04-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01602

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F4/70 C08F10/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 942 010 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 15. September 1999 (1999-09-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8 Beispiel 4 --- -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Juni 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/06/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fischer, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>IMANISHI Y ET AL: "OLEFIN POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION WITH SOLUBLE TRANSITION-METAL COMPLEX CATALYSTS" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, Bd. 38, 27. November 2000 (2000-11-27), Seiten 4613-4626, XP000975620 ISSN: 0887-624X Seite 4615; Abbildung 2; Beispiele 7,8 Seite 4616, Absatz 3 Seite 4622; Tabellen VIII,IX Seite 4622, Spalte 2</p> <p style="text-align: center;">---</p>	3
Y	<p>RUSH S ET AL: "PALLADIUM(II)-CATALYZED OLEFIN ADDITION POLYMERIZATIONS OF 3,3-DIALKYL-SUBSTITUTED CYCLOPROPENES" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 30, Nr. 24, 1. Dezember 1997 (1997-12-01), Seiten 7375-7385, XP000724681 ISSN: 0024-9297 Zusammenfassung Seite 7377; Tabelle 2 Seite 7376, Spalte 2, Absatz 2; Beispiele 5C,5D</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-8
Y	<p>LOWENTHAL R E ET AL: "ASYMMETRIC CATALYTIC CYCLOPROPANATION OF OLEFINS: BIS-OXAZOLINE COPPER COMPLEXES" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 31, Nr. 42, 1990, Seiten 6005-6008, XP002021203 ISSN: 0040-4039 Seite 6005; Beispiel 3 Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-8
Y	<p>HALL, JONATHAN ET AL: "Synthesis and structure of the copper(II) complex of a chiral bis(dihydrooxazole) ligand" HELV. CHIM. ACTA (1991), 74(1), 1-6 , XP001073730 Seite 2; Abbildungen 1,2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/01602

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-9 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als knapp gefaßt gelten können, nämlich Verbindungen der Formel (I) oder (II) in welchen Z nur ein Atom M2 enthält und M2 direkt an den zwei N Atomen gebunden ist und in welchen $n=1$.

NB: Es ist unklar ob Y anwesend muss sein oder nicht: nach Anspruch 1 und 3, muss so ein Substituent anwesend sein, aber in der erfindungsgemässen Verbindungen, die in der Beschreibung (seite 7-10) gegeben sind, ist es nicht immer zu erkennen (Ph, iPr, H, tBu).
Es gibt auch keine Beispiele in der Anmeldung, die diese Unklarheit beheben konnten.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0942010 A	15-09-1999	EP 0942010 A1	15-09-1999
		JP 2000026437 A	25-01-2000
		SG 78337 A1	20-02-2001
		US 6242377 B1	05-06-2001
		US 2001027162 A1	04-10-2001
