



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 26 001 T2** 2005.09.08

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 988 331 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 26 001.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/12022**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 928 977.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/056839**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 232/08**  
**C08F 210/02**

(30) Unionspriorität:

**876538                      09.06.1997                      US**

(73) Patentinhaber:

**Promerus LLC, Brecksville, Ohio, US**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, CH, DE, DK, FI, FR, GB, IE, IT, LI, NL, SE**

(72) Erfinder:

**GOODALL, Leslie, Brian, Baton Rouge, US;  
MCINTOSH, Howard, Lester, Cuyahoga Falls, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON COPOLYMEREN VON ETHYLEN AND NORBORNEN-TYP  
MONOMEREN MIT CATIONISCHEN PALLADIUM-KATALYSATOREN**

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

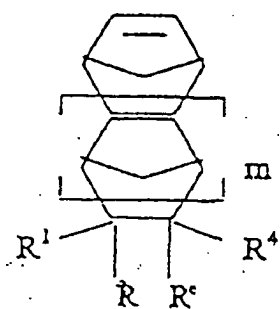
## Hintergrund der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren der Copolymerisation von Ethylen mit Cycloolefin-Monomeren, die oft als vom Norbornen-Typ oder NB-Typ bezeichnet werden. Insbesondere werden in dem Verfahren kationische Palladium-Katalysatoren verwendet, und die Polymere, die durch das Verfahren der Erfindung erhalten werden, sind amorphe Additions-Copolymere, die von statistischer oder alternierender Art sein können. Diese Katalysatoren ergeben auch neue Polymere aus funktionellen Monomeren vom NB-Typ.

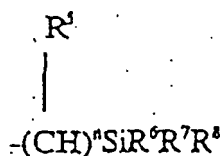
**[0002]** Additions-Copolymere von Ethylen und Monomeren vom Norbornen-Typ sind wohlbekannt und können unter Verwendung einer Vielfalt von Katalysatoren hergestellt werden, die gemäß dem Stand der Technik offenbart sind. Diese Copolymere vom allgemeinen Typ können wie folgt hergestellt werden: unter Verwendung radikalischer Katalysatoren, wie in US-A-3,494,897 (Reding et al.) offenbart wird, unter Verwendung von Titantetrachlorid und Diethylaluminiumchlorid, wie in den ostdeutschen Patenten DD-A-109,224 und DD-A-222,317 (VEB Leuna) offenbart wird, oder unter Verwendung einer Vielfalt von Vanadium-Verbindungen, üblicherweise in Kombination mit Organoaluminium-Verbindungen, wie in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-156464 (Kajiura et al.) offenbart wird. Die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Copolymere sind statistische Copolymere. U5-A-4,948,856, erteilt an Minchak et al. (B.F. Goodrich), offenbart die Herstellung von im Allgemeinen alternierenden Copolymeren unter Verwendung von Vanadium-Katalysatoren, die in dem Monomer vom Norbornen-Typ löslich sind, und eines Co-Katalysators, der irgendein Alkylaluminiumhalogenid oder Alkyloxyaluminiumhalogenid sein kann. Die Europäische Patentanmeldung EP-A-0 504 418 A1 (Matsumoto et al.) offenbart die Copolymerisation dieser Monomere in Gegenwart von Katalysatoren wie Übergangsmetall-Verbindungen, einschließlich Nickel-Verbindungen, und einer Verbindung, die einen ionischen Komplex mit der Übergangsmetall-Verbindung bildet, oder eines Katalysators, der diese zwei Verbindungen und eine Organoaluminium-Verbindung umfasst. Kürzlich wurden Metallocen-Katalysatoren verwendet, um Copolymere von Cycloolefinen und  $\alpha$ -Olefinen herzustellen, wie in EP-A-283,164 (1987), erteilt an Mitsui Petrochemicals, und EP-A-407,870 (1989), EP-A-485,893 (1990) und EP-A-503,422 (1991), erteilt an Hoechst AG, offenbart wird. Die kürzlich veröffentlichte PCT-Anmeldung WO-A-96/23010 offenbart Verfahren zur Polymerisation von Ethylen, Aryl-Olefinen und/oder ausgewählten cyclischen Olefinen, die durch ausgewählte Übergangsmetall-Verbindungen, einschließlich Nickel-Komplexen von Diimin, und zuweilen auch durch einen Co-Katalysator katalysiert werden. In dieser Offenbarung wird jedoch festgestellt, dass, wenn Norbornen oder ein substituiertes Norbornen verwendet werden, kein anderes Olefin vorliegen kann.

## Kurzbeschreibung der Erfindung

**[0003]** Eine allgemeine Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines im Wesentlichen amorphen Copolymers aus Ethylen und wenigstens einem Monomer vom Norbornen-Typ der Struktur:



herzustellen, wobei jedes von  $R^1$ , bis  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl, eine aromatische oder gesättigte cyclische Gruppe oder einen funktionellen Substituenten  $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-OR$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-C(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(C(O)OR)_2$  oder einen Silyl-Substituenten darstellt, der die Struktur:



hat, in der die funktionelle Gruppe  $R$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl darstellt,  $R^5$  un-

abhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander Halogen – ausgewählt aus Brom, Chlor, Fluor und Iod –, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkoxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylcarbonyloxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylperoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes ( $C_6$ - $C_{20}$ )-Aryloxy darstellen;

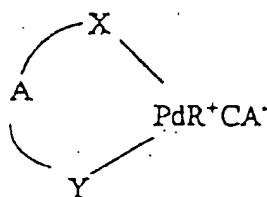
wobei das Monomer vom Norbornen-Typ einen funktionellen Substituenten hat, und weiterhin mit der Maßgabe, dass  $R^1$  und  $R^2$  oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen genommen werden können, um eine ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkylidenylgruppe zu bilden;

m eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

$R^1$  und  $R^4$  zusammen mit den zwei Ring-Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, und die cyclische Gruppe, die durch  $R^1$  und  $R^4$  gebildet wird, mit wenigstens einem von  $R^2$  und  $R^3$  substituiert sein kann;

wobei das Verfahren Folgendes umfasst: die Polymerisation dieser Monomere in Gegenwart

(a) eines kationischen Palladium-Katalysators, der durch die Formel



dargestellt wird,

in der X und Y jeweils unabhängig voneinander ein Donor-Heteroatom darstellen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus P, N, O, S und As, und einer organischen Gruppe, die diese Heteroatome enthält, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome an die Brückengruppe A gebunden sind,

A eine zweibindige organische Gruppe oder Phosphor ist, der (die) zusammen mit X, Y und Pd einen 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet;

R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist,

$CA^-$  ein schwach koordinierendes Anion ist, und

(b) gegebenenfalls eines metallorganischen Co-Katalysators.

**[0004]** Bevorzugte Ausführungsformen sind aus den beigefügten Unteransprüchen ersichtlich.

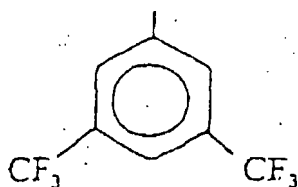
#### Ausführliche Offenbarung der Erfindung

**[0005]** Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen amorphen Copolymeren aus Ethylen und einem oder mehreren Comonomeren vom Norbornen (NB)-Typ unter Verwendung kationischer Palladium-Katalysatoren. Die sich ergebenden Copolymere können alternierend oder statistisch sein, und zwar in Abhängigkeit von dem relativen Anteil jedes verwendeten Monomer-Typs und von der Auswahl des Katalysators. Das Verfahren umfasst die Polymerisation dieser Monomere in Gegenwart eines kationischen Palladium-Katalysators in einem Verdünnungsmittel oder in Masse.

**[0006]** Die in dem Verfahren der Erfindung verwendeten Katalysatoren sind kationische Palladium-Katalysatoren, die aus Folgendem erhalten werden: (i) einer Palladium-Verbindung, (ii) einem neutralen chelatbildenden Liganden, der zwei Heteroatome enthält, der von 2,2'-Bipyridin verschieden ist, (iii) einer Verbindung, die befähigt ist, einen ionischen Komplex zu bilden, wenn sie mit einer Palladium-Verbindung umgesetzt wird, und (iv) gegebenenfalls einem metallorganischen Co-Katalysator, mit der Maßgabe, dass, wenn der Palladium-Katalysator keine Palladium-Kohlenstoff-sigma( $\sigma$ )-Bindung aufweist, der Co-Katalysator verwendet werden muss.

**[0007]** Die Palladium-Verbindung kann irgendein Palladium(II)salz sein, das anionische Liganden enthält, die aus Folgendem ausgewählt sind: Halogeniden wie Chlorid-, Bromid-, Iodid- oder Fluoridionen; Pseudohalogeniden wie Cyanid, Cyanat, Hydrid, Alkoxid, Aryloxid und dergleichen; Carbanionen wie verzweigten und nicht verzweigten ( $C_1$ - $C_{40}$ )-Alkylanionen, Phenylanion; Cyclopentadienyliid-Anionen;  $\pi$ -Allyl-Gruppierungen; Enolaten von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen wie Acetylacetonat, 2,4-Pentandionat; halogenierten Acetylacetonaten wie 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandionat, 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandionat; Anionen saurer Oxide des Kohlenstoffs wie Carboxylate und halogenierte Carboxylate (z.B. 2-Ethylhexanoat, Neodecanoat, Trifluoracetat usw.) und von Oxiden des Stickstoffs (z.B. Nitrate, Nitrite usw.), des Bismuts (z.B. Bismutat usw.), des Aluminiums (z.B. Aluminat usw.), des Siliciums (z.B. Silicate usw.), des Phosphors (z.B. Phosphate, Phosphite, Phosphine usw.) und des Schwefels (z.B. Sulfate wie Triflate, p-Toluolsulfonat, Sulfite usw.); Yliden; Amiden; Imiden;

Oxiden; Phosphiden; Sulfiden; (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)-Aryloxiden; (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkoxiden; Hydroxiden; Hydroxy (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl; Catechinen; Oxylat; chelatbildenden Alkoxiden und Aryloxiden; komplexen Anionen wie PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AlF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> und Verbindungen, die durch die Formel Al(R<sup>7</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> und B(X)<sub>4</sub><sup>-</sup> dargestellt werden, in denen R<sup>7</sup> und X unabhängig voneinander ein Halogenatom, das aus Cl, F, I und Br ausgewählt ist, oder eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoff-Gruppe darstellen. Repräsentative Beispiele der Kohlenwasserstoffgruppen sind (C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Octyl, Dodecyl, Hexadecyl, Eicosyl, Docosyl, Pentacosyl und isomere Formen derselben; (C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>)-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, Crotyl, Butenyl, Hexenyl, Decenyl, Hexadecenyl, Pentacosenyl und isomere Formen derselben; (C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)-Aryl wie Phenyl, Toly, Xyl, Naphthyl und dergleichen; (C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>)-Aralkyl wie Benzyl, Phenethyl, Phenbutyl, Phenoctyl und dergleichen; (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, 2-Norbornyl, 2-Norbornenyl und dergleichen. Zusätzlich zu den obigen Definitionen stellt X den Rest



dar.

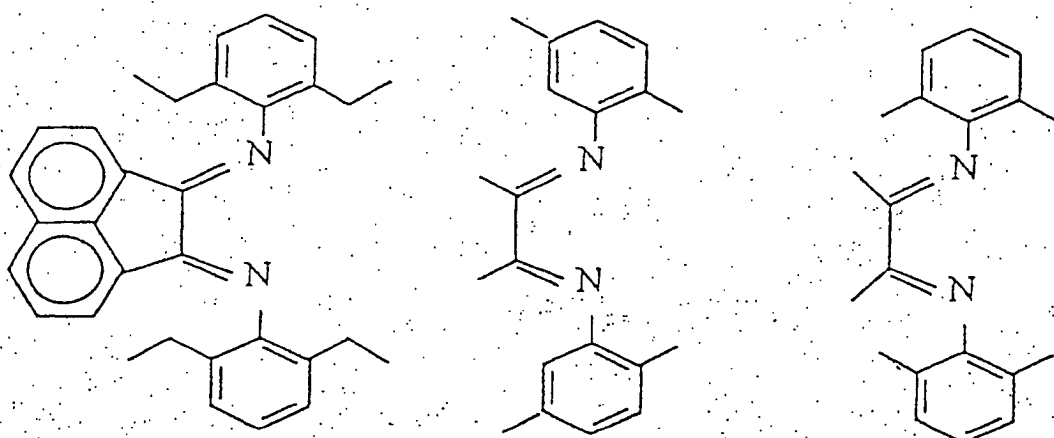
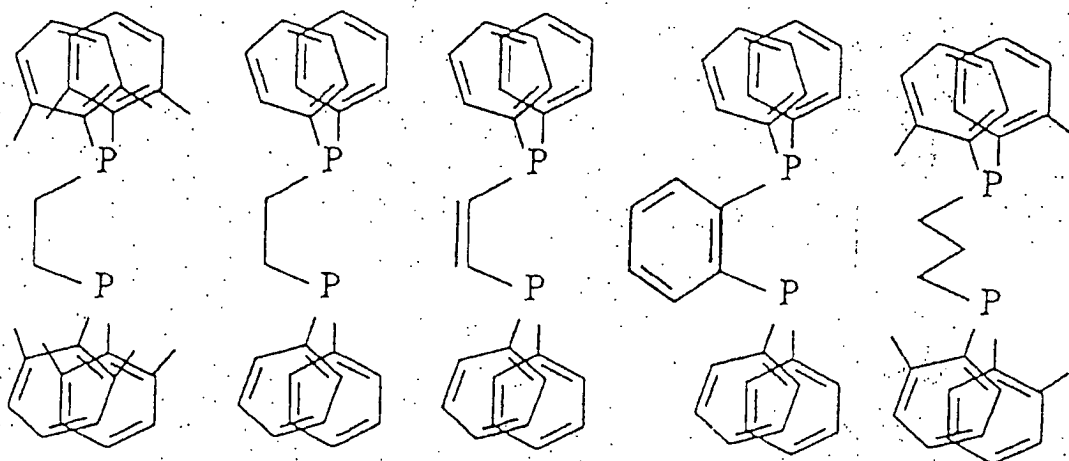
**[0008]** Der Ausdruck substituierte Kohlenwasserstoffrest bedeutet die wie oben definierte Kohlenwasserstoffgruppe, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Halogenatom wie Cl, F, Br und I (z.B. wie im Perfluorphenyl-Rest); Hydroxyl, Amino, Alkyl, Nitro, Mercapto und dergleichen ersetzt sind.

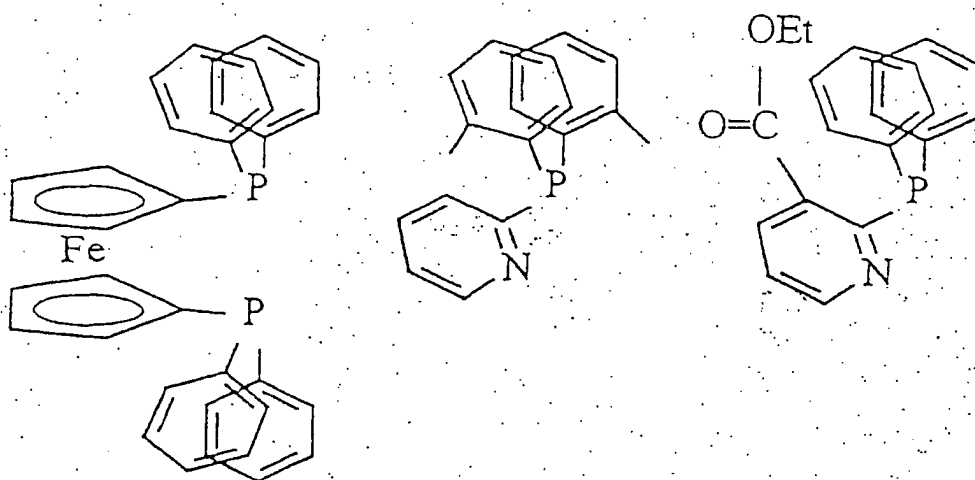
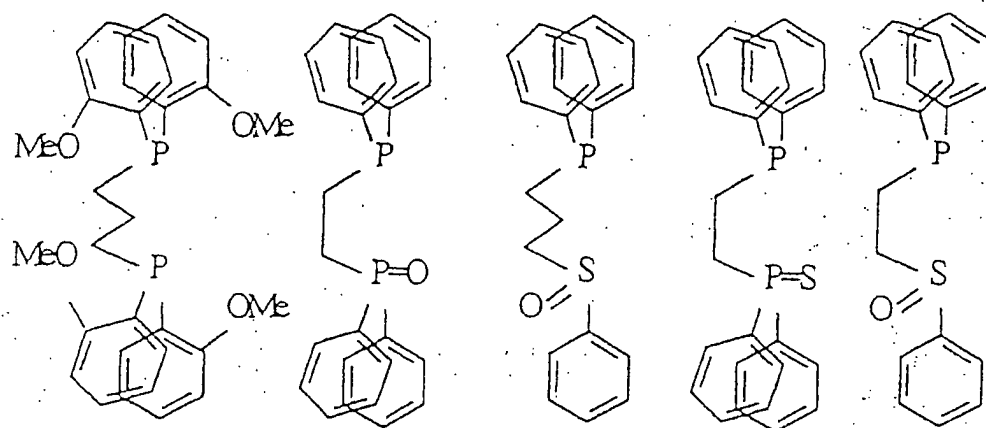
**[0009]** Erläuternde Beispiele spezieller Palladium-Verbindungen schließen die Folgenden ein: Palladiumhalogenide wie Palladiumiodid, Palladiumbromid und vorzugsweise Palladiumchlorid; Palladiumacetylacetonate wie Palladium-bis(acetylacetonat); Palladiumcarboxylate, in denen die Carboxylatgruppe bis zu 24 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die durch Palladiumacetat, -hexanoat, -ethylhexanoat, -dodecanoat und dergleichen veranschaulicht werden können. Die Palladium-Verbindung kann auch ein Komplex-Addukt von Palladiumsalzen sein, die neutrale Donor-Liganden tragen. Es wird bevorzugt, relative labile Donor-Liganden wie Bis(benzonitril)palladiumdichlorid, (Cyclooctadien)palladiumdichlorid, (Cyclooctadien)palladium(methyl)bromid, (Dimethoxyethan)palladiumdibromid und dergleichen zu verwenden.

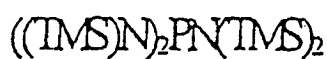
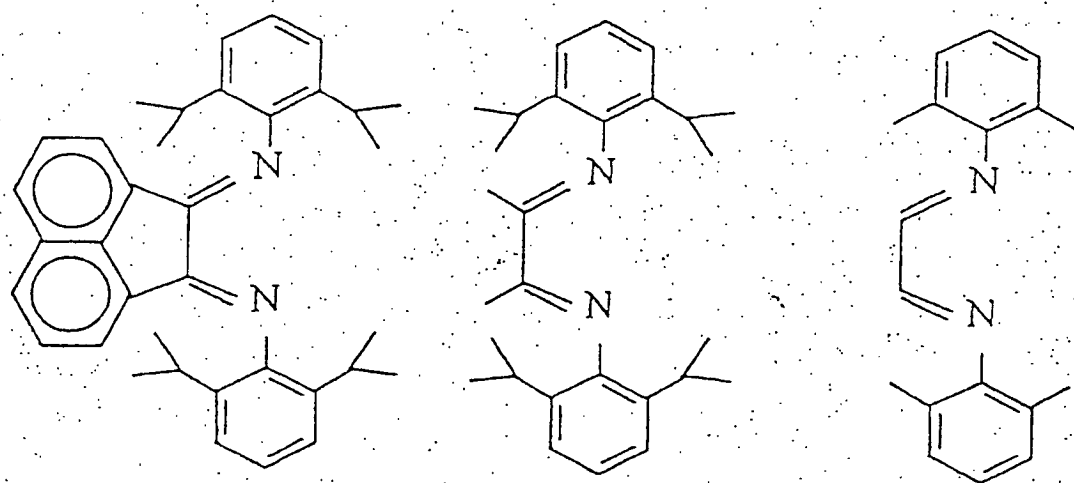
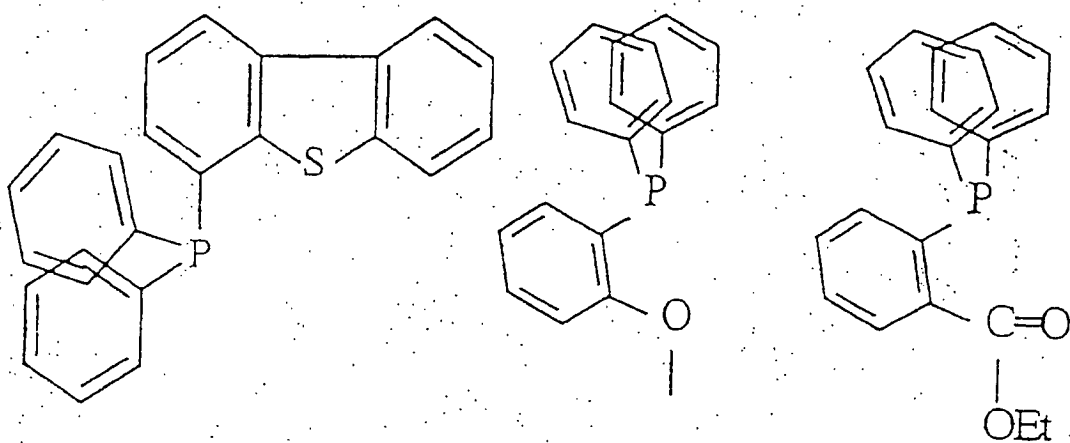
**[0010]** Palladium-Addukte, die starke chelatbildende Liganden tragen, können auch verwendet werden, aber solche Liganden werden nicht bevorzugt, weil diese Liganden mit dem zugefügten Chelat-Liganden (X-Y) konkurrieren können, um Misch-Katalysatoren zu ergeben (in denen Palladium-Spezies in Lösung vorliegen, die entweder den einen Liganden oder den anderen Liganden enthalten, und zwar in Abhängigkeit von der relativen Stärke der beiden Liganden und den Gleichgewichtsbedingungen), was gemischte Ergebnisse ergeben würde, d.h. eine Mischung, die Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzungen und Molmassen enthält. Unter Verwendung eines Überschusses des neutralen Chelat-Liganden (X-Y) wird jedoch der Ersatz der stärkeren Liganden der Palladium-Komplex-Addukte begünstigt, was einen Katalysator ergibt, der beide Typen von Monomeren polymerisiert, um ein Copolymer von Ethylen und einem Comonomer vom NB-Typ mit gleichmäßigen Eigenschaften zu ergeben.

**[0011]** Die neutralen chelatbildenden Liganden (X-Y), die zur Herstellung der Katalysatoren verwendet werden können, welche in der Erfindung verwendet werden, sind Verbindungen wie Diphosphine, Diimine, Diamine und andere zweizählige Liganden oder eine Vielfalt von halblablen Liganden, in denen die zwei Hetero-Donoratome voneinander verschieden sind (z.B. Gruppierungen bilden wie P-O, P-S, P-N) und identisch sind (Gruppierungen bilden wie P-P, N-N, O-O oder S-S). Die obigen Beispiele dienen nur der Erläuterung und viele andere Typen von Verbindungen könnten als neutrale chelatbildende Liganden verwendet werden. Die exakte chemische Natur solcher chelatbildenden Liganden ist nicht entscheidend, vorausgesetzt, dass ein solcher Ligand mit einer Palladium-Verbindung reagiert und sich über die zwei Heteroatome, die einander gleich oder voneinander verschieden sein können, an das Palladium bindet und befähigt ist, einen vier- bis sechsgliedrigen Ring mit Palladium zu bilden. Mit anderen Worten:

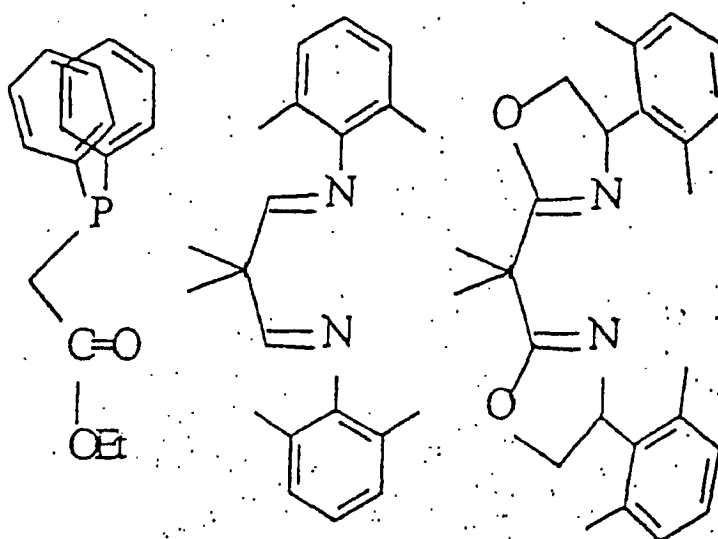
Der neutrale chelatbildende Ligand enthält zwei Heteroatome, die einander gleich oder voneinander verschieden sein können, welche durch eine Brücke (A) verbunden sind, die ein geradkettiger oder ein verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffrest oder ein Kohlenwasserstoffrest mit einem Heteroatom sein kann, das befähigt ist, mit Palladium einen vier- bis sechsgliedrigen Ring und vorzugsweise einen fünfgliedrigen Ring zu bilden. Spezielle Beispiele der chelatbildenden Liganden sind nachstehend beispielhaft aufgeführt:



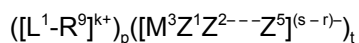




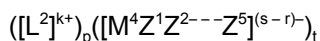
TMS stellt ein  
Trimethylsilyl-  
Fragment dar



**[0012]** Verbindungen, die befähigt sind, einen ionischen Komplex zu bilden, wenn sie mit einer Palladium-Verbindung umgesetzt werden, schließen die Verbindungen, umfassend ein Kation und ein Anion, ein, in denen eine Mehrzahl funktioneller Gruppen zu einem Element verbunden ist, insbesondere eine Koordinations-Komplex-Verbindung, die durch die folgenden Formeln (G) oder (H)



(G)



(H)

dargestellt werden kann, in denen  $L^2 M^5$ ,  $R^{10}R^{11}M^6$ ,  $R^{12}_3C$  oder  $R^{13}M^6$  ist.

**[0013]** In den Formeln (G) oder (H) ist  $L^1$  eine Lewis-Base;  $M^3$  und  $M^4$  sind unabhängig voneinander ein Element, das aus den Gruppen VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB, IIIA, IVA und VA des Periodensystems ausgewählt ist;  $M^5$  und  $M^6$  sind unabhängig voneinander ein Element, das aus den Gruppen IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, IA, IB, IIA, IIB und VIIA des Periodensystems ausgewählt ist;  $Z^1$  bis  $Z^5$  sind unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Dialkylaminogruppe, eine  $C_{1-20}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_{6-20}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_{1-20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{6-20}$ -Arylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Arylalkylgruppe, eine halogenierte  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_{1-20}$ -Acyloxygruppe, eine Organometalloid-Gruppe oder ein Halogenatom; zwei oder mehrere von  $Z^1$  bis  $Z^5$  können einen Ring bilden;  $R^9$  ist ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{6-20}$ -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sind unabhängig voneinander eine Cyclopentadienyl-Gruppe, eine substituierte Cyclopentadienyl-Gruppe, eine Indenylgruppe oder Fluorenylgruppe;  $R^{12}$  ist eine  $C_{1-20}$ -Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylarylgruppe oder eine Arylalkylgruppe;  $R^{13}$  ist ein großer Ringligand wie Tetraphenylporphyrin und Phthalocyanin;  $r$  ist die Wertigkeit von  $M^3$  und  $M^4$  und ist eine ganze Zahl von 1 bis 7;  $s$  ist eine ganze Zahl von 2 bis 8;  $k$  ist eine Ionenwertzahl von  $[L^1-R^9]$  und  $[L^2]$  und ist eine ganze Zahl von 1 bis 7, und  $p$  ist eine ganze Zahl von wenigstens 1, und  $t$  ist durch die Formel:  $t = (p \times k)/(s - r)$  vorgegeben.

**[0014]** Beispiele der obigen Lewis-Basen sind Amine wie Ammonium, Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, N,N-Dimethylanilin, Methylidiphenylamin, Pyridin, p-Brom-N,N-dimethylanilin und p-Nitro-N,N-dimethylanilin; Phosphine wie Triethylphosphin, Triphenylphosphin und Diphenylphosphin; Ether wie Dimethylether, Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Thioether wie Diethylthioether und Tetrahydrothiophen, und Ester wie Ethylbenzoat.

**[0015]** Beispiele von  $M^3$  und  $M^4$  sind z.B. B, Al, Si, P, As und Sb. Beispiele von  $M^5$  sind Li, Na, Ag, Cu, Br, I und  $I_3$ . Beispiele von  $M^6$  sind Mn, Fe, Co, Ni und Zn. Beispiele von  $Z^1$  bis  $Z^5$  schließen Folgendes ein: Dialkylaminogruppen wie Dimethylaminogruppe und Diethylaminogruppe;  $C_{1-20}$ -Alkoxygruppen wie Methoxygruppe, Ethoxygruppe und n-Butoxygruppe;  $C_{6-20}$ -Aryloxygruppen wie Phenoxygruppe, 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppe und Naphthoxy-Gruppe;  $C_{1-20}$ -Alkylgruppen wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, n-Octylgruppe und 2-Ethylhexyl-Gruppe;  $C_{6-20}$ -Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen wie Phenylgruppe, p-Tolylgruppe, Benzylgruppe, 4-t-Butylphenyl-Gruppe, 2,6-Dimethylphenyl-Gruppe, 3,5-Dimethylphenyl-Gruppe, 2,4-Dimethylphenyl-Gruppe, 2,3-Dimethylphenyl-Gruppe; halogenierte  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffgruppen wie p-Fluorphenyl-Gruppe, 3,5-Difluorphenyl-Gruppe, Pentachlorphenyl-Gruppe, 3,4,5-Trifluorphenyl-Gruppe, Pentafluorphenyl-Gruppe, 3,5-Di(trifluormethyl)phenyl-Gruppe; Halogenatome wie F, Cl, Br und I; Organometalloid-Gruppen wie eine Pentamethylantimon-Gruppe; Trimethylsilyl-Gruppe, Trimethylgermyl-Gruppe, Diphenylarsin-Gruppe, Dicyclohexylantimon-Gruppe und Diphenylbor-Gruppe. Beispiele von  $R^9$  und  $R^{12}$  sind mit den oben erwähnten identisch. Beispiele von substituierten Cyclopentadienyl-Gruppen, die durch  $R^{10}$  und  $R^{11}$  dargestellt werden, schließen solche ein, die mit einer Alkylgruppe substituiert sind, wie Methylcyclopentadienyl-Gruppe, Butylcyclopentadienyl-Gruppe und Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe. Üblicherweise haben die Alkylgruppen 1 bis 6 Kohlenstoffatome und die Anzahl der substituierten Alkylgruppen ist eine ganze Zahl von 1 bis 5. In den Formeln (G) oder (H) sind  $M^3$  und  $M^4$  vorzugsweise Bor.

**[0016]** Von diesen Verbindungen, die durch die Formeln (G) oder (N) dargestellt werden, können die folgenden Verbindungen als besonders bevorzugte Verbindungen verwendet werden.

Verbindungen, die durch die Formel (G) dargestellt werden

**[0017]** Triethylammoniumtetraphenylborat, Tri(n-butyl)ammoniumtetraphenylborat, Trimethylammoniumtetraphenylborat, Tetraethylammoniumtetraphenylborat, Methyltri(n-butyl)ammoniumtetraphenylborat, Benzyltri(n-butyl)ammoniumtetraphenylborat, Dimethyldiphenylammoniumtetraphenylborat, Methyltriphenylammoniumtetraphenylborat, Trimethylaniliniumtetraphenylborat, Methylpyridiniumtetraphenylborat, Benzylpyridiniumtetraphenylborat, Methyl(2-cyanopyridinium)tetraphenylborat, Trimethylsulfoniumtetraphenylborat, Benzyltrimethylsulfoniumtetraphenylborat, Triethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Triphenylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Tetrabutylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Tetraethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Methyltri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Benzyltri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Methylidiphenylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Methyltriphenylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Dimethyldiphenylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Aniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Methylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Trimethylanilinium-

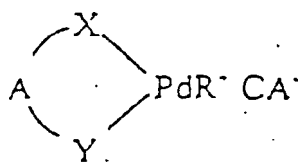
tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dimethyl(m-nitroanilinium)tetrakis(pentafluorphenyl)-borat, Dimethyl(p-bromanilinium)tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Pyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, p-Cyanopyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat, N-Methylpyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N-Benzylpyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, O-Cyano-N-methylpyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, p-Cyano-N-methylpyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, p-Cyano-N-benzylpyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Trimethylsulfoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Benzyltrimethylsulfoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetraphenylphosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dimethylaniliniumtetrakis(3,5-ditrifluormethylphenyl)borat und Hexafluorarsensäure-Triethylammonium.

Verbindungen, die durch die Formel (N) dargestellt werden

**[0018]** Ferroceniumtetraphenylborat, Silbertetraphenylborat, Trityltetraphenylborat, Tetraphenylporphyrinmangantetraphenylborat, Ferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, 1,1-Dimethylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Decamethylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Acetylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Formylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Cyanoferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Silbertetrakis(pentafluorphenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat, Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetraphenylporphyrinmangantetra(pentafluorphenyl)borat, Tetra(pentafluorphenyl)borsäure-(tetraphenylporphyrin-eisenchlorid), Tetra(pentafluorphenyl)borsäure-(tetraphenylporphyrin-zink), Tetrafluorsilberborat, Hexafluorarsensilber und Hexafluorsilberantimonat.

**[0019]** Weiterhin können auch Verbindungen verwendet werden, die von denjenigen verschieden sind, welche durch die Formeln (G) oder (N) dargestellt werden, wie die starken Lewis-Säuren Tris(pentafluorphenyl)bor, Tris(3,5-trifluormethyl)-phenyl)bor und Triphenylbor und substituierte Derivate derselben, Methalumin-oxan, Alkylaluminiumdihalogenide, Alkylaluminiumsesquihalogenide.

**[0020]** Die in der Erfindung verwendeten Katalysatoren können durch die Formel:



dargestellt werden, in der

X und Y jeweils unabhängig voneinander ein Donor-Heteroatom sind, das aus P, N, O, S und As ausgewählt ist, oder eine organische Gruppe sind, die diese Heteroatome enthält, und die Heteroatome an die Brückengruppe A gebunden sind;

A eine zweiwertige Gruppe ist, die aus einer organischen Gruppe und einer Phosphor ausgewählt ist, die zusammen mit X, Y und Pd einen vier-, fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring und vorzugsweise einen fünfgliedrigen Ring bildet;

R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist und

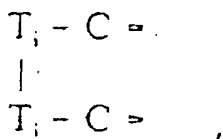
CA<sup>-</sup> ein schwach koordinierendes Anion ist.

**[0021]** Die organischen Gruppen an den Heteroatomen in X und Y können Folgendes sein: Alkyl mit 1-12 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl und Dodecyl und isomere Formen derselben; Aryl und Alkylsubstituiertes Aryl mit 6-25 Kohlenstoffatomen wie Phenyl, Toly, Xyl, Naphthyl und dergleichen; Alkyl mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen wie Benzyl, Phenethyl, Phenpropyl, Phenbutyl, Phenhexyl, Naphthoctyl und dergleichen; Silyl, einschließlich Alkyl- und Alkoxysilyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Tributylsilyl, Trihexylsilyl, Trioctylsilyl, Tridodecylsilyl, Trimethoxysilyl, Triethoxysilyl, Methylmethoxysilyl, Dimethylmethoxysilyl und dergleichen und die Isomeren derselben. Heteroatome wie O, S, N und andere können Teil der gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Gruppen sein.

**[0022]** Vorzugsweise enthalten X und Y die gleichen Heteroatome und mehr bevorzugt sind sie N oder P, die geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Aryl-substituierte Alkylgruppen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl- und Alkyl-substituierte Arylgruppen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Mehr bevorzugt enthalten diese Heteroatome substituierte Arylgruppen und am meisten bevorzugt Phenylgruppen, die wenigstens in einer ortho-Position mit Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Phenyl substituiert sind.

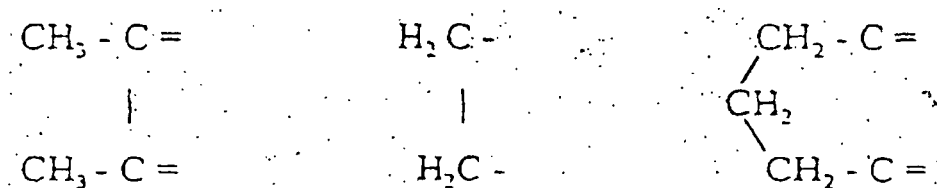
**[0023]** Die zweiwertigen organischen Gruppen, welche die Brücke A bilden, können von gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Gruppen abgeleitet werden, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome

enthalten und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sind, oder A kann zweiwertiger Phosphor (P) sein. Alternativ dazu kann A von einer Alkyl- oder Aryl-substituierten Silylgruppe der Formel  $R_2Si$  oder  $(RSi)_2$  abgeleitet werden. Vorzugsweise ist A ein Alkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethylen, oder eine Gruppe, die durch die Formel:



dargestellt wird, in der T Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, oder beide T-Gruppen zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine cyclische oder polycyclische Struktur bilden;

i eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, und das Symbol "-" anzeigt, dass dies entweder eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung sein könnte. Wenn = eine Einfachbindung ist, ist i gleich 2, und wenn = eine Doppelbindung ist, dann ist i gleich 1. Die obige Formel würde solche Strukturen einschließen wie



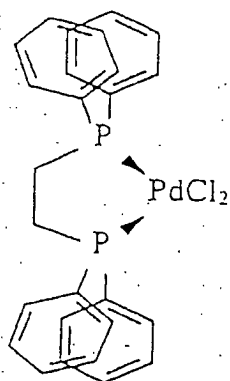
**[0024]** Die spezielle Art von A ist im Hinblick auf die Fähigkeit des Katalysators zur Bildung der Polymere der Erfindung nicht übermäßig wichtig. A hat jedoch einen Einfluss auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Polymers in Form der Molmasse des Polymers und des Comonomer-Einfügsungsgrades, was die physikalischen Eigenschaften der Polymere bestimmt, wie die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), die Zugfestigkeit, die Reißdehnung und dergleichen. Unter typischen Polymerisationsbedingungen ergibt z.B. der Katalysator III ein Ethylen/Norbornen-Copolymer einer mäßigen Molmasse (z.B. 50 000 bis 200 000  $M_w$ ), aber Katalysator VIII ergibt unter ähnlichen Polymerisationsbedingungen ein Copolymer mit einer hohen Molmasse (z.B. 400 000 bis 1 000 000  $M_w$ ). Der Norbornen-Gehalt in dem Copolymer ist wie folgt: bis zu etwa 50 Mol-% mit Katalysator VIII und bis zu 80 Mol-% mit Katalysator III.

**[0025]** Der Ausdruck "Kohlenwasserstoffrest" wie er zur Definition von R oben verwendet wird, bedeutet, Wasserstoff, einen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder gemischt aliphatischen-aromatischen, einbindigen Rest, der gegebenenfalls einen oder mehrere "polare Substituenten" und/oder ein oder mehrere In-der-Kette-Heteroatome enthält, die unter Polymerisationsbedingungen inert sind. So können derartige Kohlenwasserstoffgruppen geradkettige oder verzweigt-kettige Alkyl-Substituenten sein, die 1 bis 12 Kohlenstoffatome und praktischer 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen; gegebenenfalls können sie einen oder mehrere polare Substituenten wie  $-CN$ ,  $-CO_2R'$ ,  $-OR'$ ,  $-CON(R')_2$  und dergleichen enthalten. Die Kohlenwasserstoffgruppen können auch eine Aralkylgruppe wie Benzyl oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe wie Phenyl, Toly, Naphthyl und dergleichen sein. Die Kohlenwasserstoffgruppe kann gegebenenfalls mit Halogenen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, substituiert sein. Erläuternde Beispiele der Kohlenwasserstoffgruppen sind Folgende: wenn sie eine einfache geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe ist, sind es Methyl, Ethyl, Isopropyl, Neopentyl, tert-Butyl und dergleichen; Aralkylgruppen wie Benzyl und Phenethyl und dergleichen, und Arylgruppen wie Phenyl, Pentafluorphenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, p-Chlorphenyl, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl und dergleichen.  $R'$  stellt eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe dar, wie oben definiert wurde.

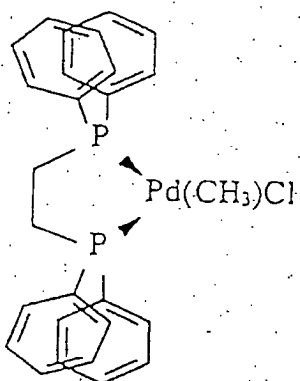
**[0026]** Die Verwendung eines metallorganischen Co-Katalysators in dem Verfahren der Erfindung ist freigestellt, außer dass, wenn der Palladium-Katalysator keine Palladium-Kohlenstoff-( $\sigma$ )-Bindung enthält, ein solcher Co-Katalysator verwendet werden muss. Dies bedeutet, dass, wenn ein einfaches Palladiumsalz wie Palladiumdichlorid oder Palladiumacetat oder ein Komplex wie Bis(benzonitril)-Palladiumdibromid oder ein Katalysator, der einen stark chelatbildenden zweizähligen Liganden enthält, wie Katalysator I, der nachstehend erläutert wird, muss ein metallorganischer Co-Katalysator verwendet werden, weil alle diese Palladium-Spezies keine Palladium-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung aufweisen. Die metallorganischen Co-Katalysatoren, die verwendet werden können, sind in der Technik wohlbekannt und schließen Organolithium-, Organomagnesium-, Organozink- und Organoaluminium-Verbindungen ein. Bevorzugt werden Organoaluminium-Verbindungen wie Methaluminoxan- und Alkylaluminium-Verbindungen (z.B. Triethylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und dergleichen). Wenn Methaluminoxan als Co-Katalysator ver-

wendet wird, ist das bevorzugte Verhältnis von Al zu Pd 50-2000:1. Wenn ein Alkylaluminium als Co-Katalysator verwendet wird, ist das typische Verhältnis von Al: Pd 1-50:1, vorzugsweise 3-20:1 und am meisten bevorzugt 5-10:1.

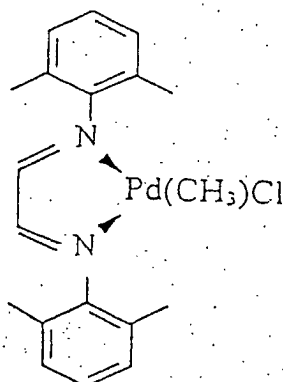
[0027] Repräsentative Beispiele der Katalysatoren sind nachstehend aufgeführt:



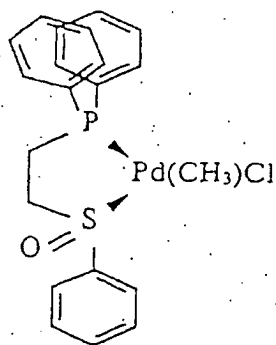
Katalysator I



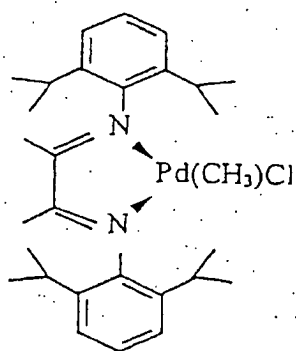
Katalysator II



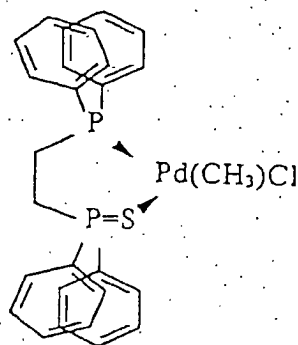
Katalysator III



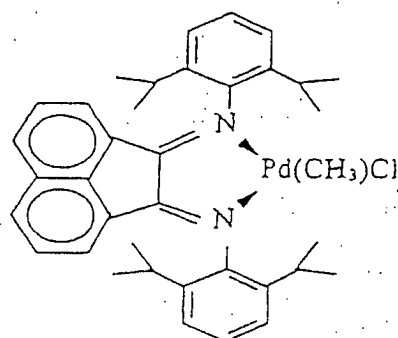
Katalysator IV



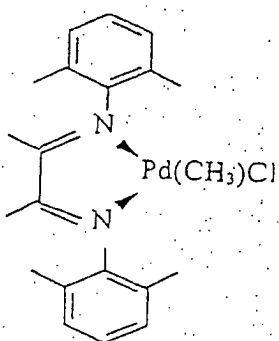
Katalysator V



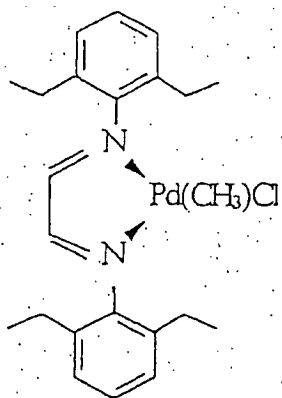
Katalysator VI



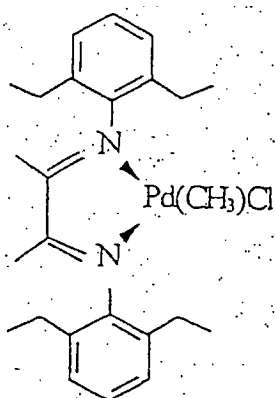
Katalysator VII



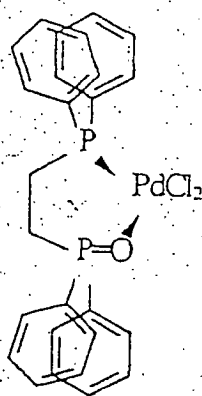
Katalysator VIII



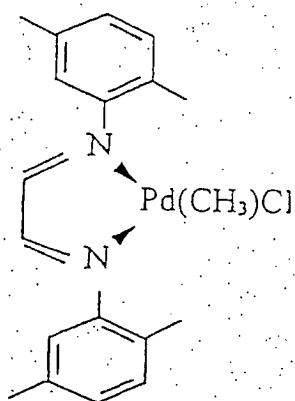
Katalysator IX



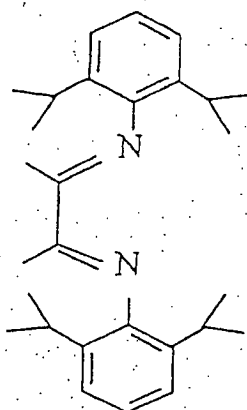
Katalysator X



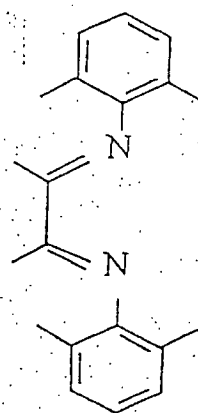
Katalysator XI



Katalysator XII



Ligand A



Ligand B

**[0028]** Es gibt viele Wege zur Erzeugung der Katalysatoren, die in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden. Ausgewählte bevorzugte Wege werden nachstehend allgemein beschrieben.

(a) Der Katalysator kann als ein wohldefinierter Einkomponenten-Katalysator der allgemeinen Formel  $(X\sim Y)PdR^+CA^-$  synthetisiert und isoliert werden, in der  $X\sim Y$  irgendeinen der speziell beschriebenen, chelatbildenden Liganden einschließt,  $CA^-$  ein wie nachstehend beschriebenes schwach koordinierendes Anion darstellt und R eine Hydrid- oder Kohlenwasserstoff-Gruppe darstellt.

(b) Der Katalysator kann in situ im Reaktor oder durch vorheriges Vermischen vor dem Polymerisationsschritt erzeugt werden, indem man  $(X\sim Y)PdRZ$  mit  $M^+CA^-$  umsetzt.  $X\sim Y$ ,  $CA^-$ , Z und R sind wie nachstehend definiert.  $M^+$  stellt irgendein Kation dar, das befähigt ist, die Halogen-, Pseudohalogen-Gruppe oder eine andere austretende Gruppe vom Palladium abzuspalten; Beispiele schließen Natrium, Lithium, Thallium, Silber, Tetrabutylammonium, Dimethylanilinium und dergleichen ein.

(c) Der Katalysator kann in situ im Reaktor oder durch vorheriges Vermischen vor dem Polymerisationsschritt erzeugt werden, indem man  $(X\sim Y)Pd(R)_2$  mit  $LH^+CA^-$  umsetzt.  $X\sim Y$  und  $CA^-$  sind wie nachstehend definiert und L stellt eine freigestellte Lewis-Base dar, wie ein Ether oder ein Amin, die zur Komplexierung oder Stabilisierung der starken Säure  $H^+CA^-$  verwendet werden kann. Spezielle Beispiele von  $LH^+CA^-$  schließen  $H^+SbF_6^-$ ,  $H^+PF_6^-$  und  $(Et_2O)_2H^+B(C_6H_3(m-CF_3)_4)_4$  und dergleichen ein.

(d) Der Katalysator kann in situ im Reaktor oder durch vorheriges Vermischen vor dem Polymerisationsschritt erzeugt werden, indem man  $(X\sim Y)PdR_xZ_y$  mit einem metallorganischen Co-Katalysator umsetzt. Metallorganische Co-Katalysatoren sind solche Hauptgruppenmetall-Verbindungen, die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen enthalten. Beispiele schließen Organozink-, Organomagnesium- und Organozinn-Verbindungen ein. Bevorzugte Co-Katalysatoren sind die Organoaluminium-Verbindungen, wobei die am meisten bevorzugten Co-Katalysatoren Folgendes einschließen: Methaluminoxan, Ethylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumbromid, Di-iso-butylaluminiumchlorid, Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Di-iso-butylaluminiumhydrid und dergleichen. Diese Arbeitsweise kann gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Lewis-Säure wie Tris(pentafluor)phenylbor, Tris(bis-2,3(trifluormethyl)phenyl)bor, Bortrifluorid-Etherat und dergleichen durchgeführt werden. Diese Arbeitsweise zur Erzeugung des Katalysators kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Überschusses an

chelatbildendem Ligand (X~Y) durchgeführt werden. Wenn diese Arbeitsweise unter Verwendung eines chelatbildenden Diphosphins wie Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) durchgeführt wird, das ein starker Chelatbildner ist, wird typischerweise kein überschüssiger Ligand benötigt, um die Herstellung sauberer Copolymere der Monomere vom Norbornen-Typ mit Ethylen zu gewährleisten. Mit den anderen Chelat-Liganden wird jedoch die Verwendung eines Überschusses an Chelat-Ligand bevorzugt, wenn es erwünscht ist, saubere Copolymere zu erzeugen. Wenn man es unterlässt, einen Überschuss an Ligand in diesen Fällen zu verwenden, kann dies die Herstellung von In-Reaktor-Blends von Homopolymeren der verwendeten Monomer-Mischung vom Norbornen-Typ und Copolymeren der Monomere vom Norbornen-Typ und Ethylen ergeben. Die Zusammensetzung dieser Blends kann gesteuert werden, indem man die Menge und den Typ des zugegebenen überschüssigen Liganden und/oder die Verfahrensbedingungen (insbesondere die Monomer-Konzentrationen und das Verdünnungsmittel der Reaktion) regelt.

(e) Der Katalysator kann in situ im Reaktor oder durch vorheriges Vermischen vor dem Polymerisationsschritt erzeugt werden, indem man irgendein Palladium(II)salz mit einem metallorganischen Co-Katalysator (wie Methylaluminoxan, Ethylaluminiumdichlorid oder Ethylaluminiumsesquichlorid) in Gegenwart eines chelatbildenden Liganden (X~Y) umsetzt, der in einem beträchtlichen Überschuss vorliegen kann (z.B. ein zweifacher, zehnfacher oder sogar zwanzigfacher Überschuss bezogen auf das Palladiumsalz). Gegebenenfalls kann auch eine starke Lewis-Säure wie Tris(pentafluor)phenylbor, Tris(bis-2,3(trifluormethyl)phenyl)bor, Bortrifluorid-Etherat und dergleichen in Kombination mit diesen Katalysatorsystemen verwendet werden. Wenn eine starke Lewis-Säure verwendet wird, sind irgendwelche metallorganischen Co-Katalysatoren solche, die oben erwähnt wurden. Wenn diese Arbeitsweise befolgt wird und man ein chelatbildendes Phosphin wie Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe), das ein starker Chelatbildner ist, verwendet, wird typischerweise kein überschüssiger Ligand benötigt, um die Herstellung sauberer Copolymere der Monomere vom Norbornen-Typ mit Ethylen zu gewährleisten. Jedoch wird mit den anderen chelatbildenden Liganden die Verwendung eines Überschusses an chelatbildendem Ligand bevorzugt, falls es erwünscht ist, saubere Copolymere zu erzeugen. Wenn man es unterlässt, einen Überschuss an Ligand in diesen Fällen zu verwenden, kann dies die Herstellung von In-Reaktor-Blends von Homopolymeren der verwendeten Monomere vom Norbornen-Typ und Copolymeren der Monomere vom Norbornen-Typ und Ethylen ergeben. Die Zusammensetzung dieser Blends kann gesteuert werden, indem man die Menge und den Typ des zugegebenen überschüssigen Liganden und/oder die Verfahrensbedingungen (insbesondere die Monomer-Konzentrationen und das Verdünnungsmittel der Reaktion) regelt.

**[0029]** Zusätzlich zu irgendeinem der oben beschriebenen Wege zur Herstellung der Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, kann auch jeder beliebige Weg ausgewählt werden, der Katalysatoren des allgemeinen Typs  $(X - Y)PdR^+CA^-$  erzeugt.

**[0030]** In den obigen allgemeinen Beschreibungen, die von der Herstellung der Katalysatoren handeln, stellt die Gruppierung X~Y irgendeinen der chelatbildenden Liganden dar, die oben beschrieben wurden; CA<sup>-</sup> stellt ein schwach koordinierendes oder ein nicht koordinierendes Anion dar. Der Zugang zu einer geeigneten Anionen-Konstruktion erfordert es, dass das Anion gegenüber Reaktionen mit dem kationischen Metallkomplex in der fertigen Katalysator-Spezies labil ist und gegenüber Reaktionen mit dem kationischen Metallkomplex in der fertigen Katalysatorspezies stabil ist und dass es den Einkomponenten-Katalysator in den Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Lösungsmitteln löslich macht. Die Anionen, die gegenüber Reaktionen mit Wasser oder Brønstedt-Säuren stabil sind und die keine sauren Protonen aufweisen, welche an der Außenseite des Anions lokalisiert sind (d.h. anionische Komplexe, die nicht mit starken Säuren oder Basen reagieren), besitzen die Stabilität, die notwendig ist, um sich als stabiles Anion für das Katalysatorsystem zu qualifizieren. Die Eigenschaften des Anions, die für die maximale Labilität wichtig sind, schließen die Gesamtgröße, und die Form (d.h. großer Krümmungsradius) und die Nucleophilie ein.

**[0031]** Im Allgemeinen kann ein geeignetes Anion jedes stabile Anion sein, das ein Lösen des Katalysators in einem Lösungsmittel der Wahl ermöglicht und die folgenden Eigenschaften hat:

(1) Das Anion sollte mit der oben erwähnten Lewis-Säure, den oben erwähnten Brønstedt-Säuren, reduzierbaren Lewis-Säuren, protonierten Lewis-Säuren, Thallium- und Silberkationen stabile Salze bilden; (2) die negative Ladung am Anion sollte über das Gerüst des Anions delokalisiert sein oder im Kern des Anions lokalisiert sein; (3) das Anion sollte relativ schwach nucleophil sein und (4) das Anion sollte kein starkes Reduktions- oder Oxidationsmittel sein.

**[0032]** Beispiele der Anionen, die die obigen Kriterien erfüllen, sind wie folgt:  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6F_5)_3(OR'')^-$ ,  $B(C_6F_4C_6F_6)_3(OR'')^-$ ,  $B(C_6F_5)_3(O_2CR'')^-$ ,  $B(C_6H_3(m-CF_3)_2)_4^-$ ,  $Al(O(CF_3)_2C_6H_5)_4^-$ ,  $Sb(OTe_3)_6^-$  und dergleichen. In diesen repräsentativen Formeln ist R'' eine Kohlenwasserstoffgruppe wie Alkyl, Aryl oder Aralkyl, vorzugsweise ein Alkyl oder ein verzweigtes Alkyl, mehr bevorzugt ein solches, das 8 oder

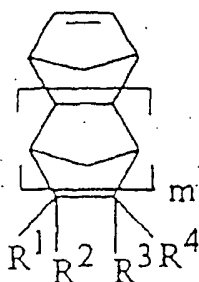
mehr Kohlenstoffatome, am meisten bevorzugt 16 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, um dem sich ergebenden Katalysatorsystem eine Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Cyclohexan zu verleihen. Gegebenenfalls kann die Kohlenwasserstoffgruppe teilweise oder gänzlich mit Fluor oder Chlor substituiert sein.

**[0033]** Der kationische Palladium-Katalysator wird zweckmäßigerweise als nicht gestütztes Material verwendet. In bestimmten Modifikationen kann der Palladium-Katalysator durch einen anorganischen Katalysatorträger gestützt werden, der normalerweise unter den Reaktionsbedingungen fest und heterogen ist, d.h. in dem Reaktionsmedium im Wesentlichen unlöslich ist. Erläuternde Beispiele von geeigneten anorganischen festen Katalysatorträgern sind anorganische saure Oxide wie Aluminiumoxid und anorganische Materialien, die als feuerfeste Oxide bekannt sind. Geeignete feuerfeste Oxide schließen Folgendes ein: synthetische Komponenten sowie säurebehandelte Tone und ähnliche Materialien wie Kieselguhr oder kristalline makrovernetzte Aluminiumsilicate, die in der Technik als Molekularsiebe bekannt sind. Im Allgemeinen werden synthetische Katalysatorträger gegenüber natürlich vorkommenden Materialien oder Molekularsieben bevorzugt. Beispielhafte synthetische Katalysatorträger schließen die Folgenden ein: Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Titanoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-Aluminiumoxid und dergleichen. Besonders bevorzugte Katalysatorträger sind siliciumhaltige feuerfeste Oxide, die bis zu 90 Gew.-% Aluminiumoxid enthalten, insbesondere Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. In einer anderen Modifikation kann der Katalysator durch einen polymeren oder vernetzten polymeren Träger gestützt werden.

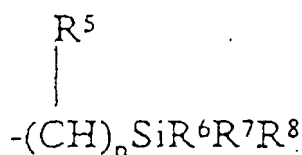
**[0034]** Wenn die Katalysator-Zusammensetzung gestützt wird, ist das Verhältnis von Katalysator-Zusammensetzung zu Träger nicht entscheidend. Im Allgemeinen sind Anteile der Katalysator-Zusammensetzung von 0,01 % bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Katalysatorträger, befriedigend, wobei Mengen von 0,1 % bis 20 Gew.-%, berechnet auf der gleichen Basis, bevorzugt werden. Die Katalysator-Zusammensetzung wird in irgendeiner geeigneten Weise auf den Träger aufgebracht. In einer Modifikation wird die gestützte Katalysator-Zusammensetzung hergestellt, indem man die vorher geformte Katalysator-Zusammensetzung und den Träger in einem inerten Verdünnungsmittel – vorzugsweise dem gleichen inerten Verdünnungsmittel, das zur Herstellung der Katalysator-Zusammensetzung verwendet wird – in einen innigen Kontakt bringt. In einer anderen Modifikation kann die Katalysator-Zusammensetzung direkt auf der Katalysatorträger-Oberfläche hergestellt werden, indem man die Katalysatorzusammensetzungs-Vorstufen in Gegenwart des Katalysatorträgers in einem geeigneten inerten Verdünnungsmittel in Kontakt bringt. In einer anderen Modifikation wird das Anion der Verbindung, die befähigt ist, einen ionischen Komplex (G oder H) zu bilden, an den Träger gebunden. In einer weiteren Modifikation wird gestütztes Methylaluminumoxan als Co-Katalysator verwendet.

#### Monomere vom NB-Typ

**[0035]** Die zweite Kategorie von Monomeren sind die Monomere vom NB-Typ, die polycyclisch sind und wenigstens einen Norbornen-Rest enthalten und aus solchen ausgewählt werden können, die durch die nachstehende Formel:

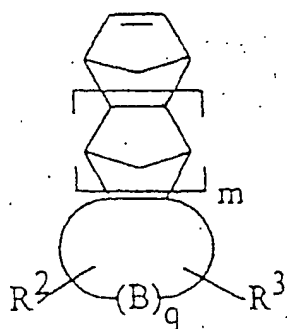


dargestellt werden, in der  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander Folgendes darstellen: Wasserstoff, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl, aromatische oder gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen, einen funktionellen Substituenten, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ,  $-(C_2H)_n-OR$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-C(O)R$  und  $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(C(O)OR)_2$ , wobei R Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl darstellt; oder einen Silyl-Substituenten, der wie folgt dargestellt wird:



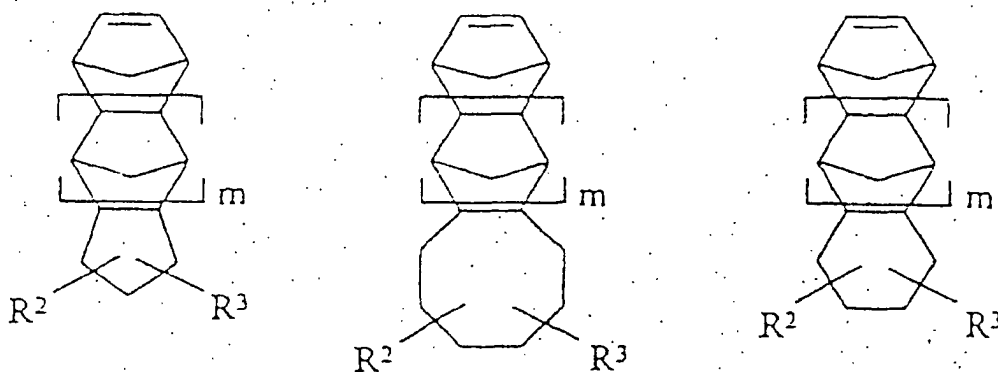
wobei  $\text{R}^5$  unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander Folgendes darstellen: Halogen, das aus Brom, Chlor, Fluor und Iod ausgewählt ist, lineares oder verzweigtes ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )-Alkyl, lineares oder verzweigtes ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )-Alkoxy, lineares oder verzweigtes ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )-Alkylcarbonyloxy (z.B. Acetoxy), lineares oder verzweigtes ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )-Alkylperoxy (z.B. t-Butylperoxy), substituiertes oder nicht substituiertes ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ )-Aryloxy; wobei irgendwelche von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  oder von  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  zusammengefasst werden können, um eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )-Alkylidengruppe zu bilden; m eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, vorzugsweise n 0 ist.  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  stellen zusammen mit den zwei Ringkohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen dar. Die durch  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  gebildete cyclische Gruppe kann mit wenigstens einem von  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  substituiert sein, deren Definitionen oben beschrieben wurden.

**[0036]** Wie oben diskutiert wurde, können die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  zusammen mit den zwei Ringkohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden. Solche Monomere werden allgemein durch die folgende Struktur dargestellt:

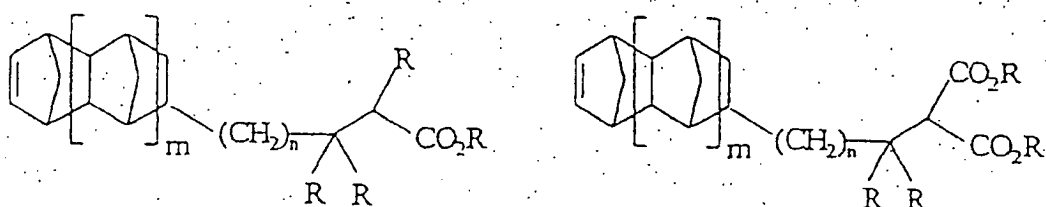


in der B eine  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe ist und q eine Zahl von 2 bis 6 ist. Es sollte klar sein, dass, wenn das Kohlenstoffatom in der durch B dargestellten  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe durch  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  ersetzt ist (d.h.  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  sind von Wasserstoff verschieden), weniger Wasserstoffatome an die  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe gebunden sind.

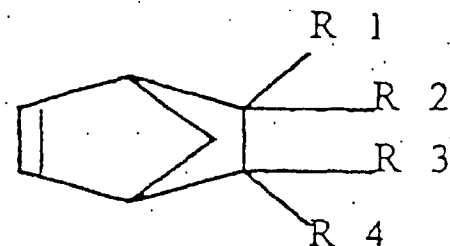
**[0037]** Repräsentative Strukturen sind nachstehend aufgeführt:



**[0038]** Polycyclische Monomere der obigen Formel mit einem Substituenten, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR})$  oder  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR})_2$ , können wie folgt dargestellt werden:



**[0039]** In den obigen Formeln ist  $m$  vorzugsweise 0 oder 1, mehr bevorzugt ist  $m$  0. Wenn  $m$  0 ist, wird die bevorzugte Struktur wie folgt dargestellt:



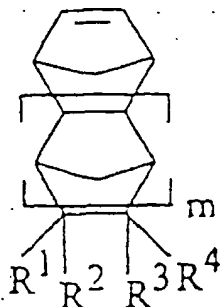
wobei  $R^1$  bis  $R^4$  wie oben definiert sind.

**[0040]** Erläuternde Beispiele von geeigneten Monomeren schließen die Folgenden ein: 2-Norbornen, 5-Methyl-2-norbornen, 5-Hexyl-2-norbornen, 5-Decyl-2-norbornen, 5-Phenyl-2-norbornen, 5-Naphthyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien, Dihydrodicyclopentadien, Tetracyclododecen, Methyltetracyclododecen, Tetracyclododecadien, Dimethyltetracyclododecen, Ethyltetracyclododecen, Ethylidenyltetracyclododecen, Phenyltetracyclododecen, Trimere des Cyclopentadiens (z.B. symmetrische und asymmetrische Trimere), 5-Hydroxy-2-norbornen, 5-Hydroxymethyl-2-norbornen, 5-Methoxy-2-norbornen, 5-*t*-Butoxycarbonyl-2-norbornen, 5-Methoxycarbonyl-2-norbornen, 5-Carboxy-2-norbornen, 5-Carboxymethyl-2-norbornen, Decansäure von 5-Norbornen-2-methanol, Octansäureester von 5-Norbornen-2-methanol, *n*-Buttersäureester von 5-Norbornen-2-methanol, 5-Triethoxysilylnorbornen, 5-Trichlorsilylnorbornen, 5-Trimethylsilylnorbornen, 5-Chlordimethylsilylnorbornen, 5-Trimethoxysilylnorbornen, 5-Methyldimethoxysilylnorbornen und 5-Dimethylmethoxynorbornen.

**[0041]** Die Copolymere der vorliegenden Erfindung sind im Wesentlichen amorph und können in Abhängigkeit von der Auswahl des Katalysators und/oder des Anteils oder der relativen Konzentration der verwendeten Monomere alternierend oder statistisch sein. Die Monomere können in einer Menge von 1 Mol-% bis 90 Mol-% wenigstens eines Monomers vom NB-Typ, vorzugsweise von 4 Mol-% bis 75 Mol-% und am meisten bevorzugt von 40 Mol-% bis 65 Mol-% des Monomers vom NB-Typ verwendet werden. Der entsprechende Rest des Monomers, um 100 % zu vervollständigen, ist Ethylen. Die Menge jedes Comonomers kann in Abhängigkeit von den erwünschten Eigenschaften des sich ergebenden Copolymers ausgewählt werden. Wenn z.B. ein Polymer mit hoher Glasübergangstemperatur wie zwischen 120 °C und über 200 °C erwünscht ist, ist es notwendig, einen höheren mol-%igen Anteil an Norbornen, wie zwischen 40 % und 60 % oder sogar bis zu 90 %, einzufügen. Wenn entsprechend ein Polymer mit einer niedrigeren  $T_g$  erwünscht ist, ist es notwendig, einen geringeren mol-%igen Anteil an Norbornen, wie zwischen 20 Mol-% und 30 Mol-%, einzufügen, um ein  $T_g$  zwischen 30 °C und 70 °C zu ergeben. Unterschiedliche Norbornen-Monomere ergeben ein unterschiedliches Verhalten im Hinblick auf ihren Effekt auf  $T_g$ . Z.B. ergeben Alkylnorbornene alle niedrigere  $T_g$ -Werte als dies beim Norbornen selbst der Fall ist, und zwar bei einem vorgegebenen Einfügensgrad, wobei längere Alkylketten fortlaufend niedrigere  $T_g$ -Werte ergeben. Andererseits ergeben polycyclische Monomere vom Norbornen-Typ höhere  $T_g$ -Werte, als dies beim Norbornen der Fall ist, und zwar bei einem vorgegebenen Einfügensgrad. Tetracyclododecen ergibt z.B. ein  $T_g$  im Bereich von 120 – 150 °C bei einem Einfügensgrad von nur 25 – 35 Mol-% (verglichen mit 40 – 60 Mol-% im Fall von Norbornen). Weiterhin ist es möglich, die Glasübergangstemperatur unter Verwendung einer Mischung unterschiedlicher Monomere vom NB-Typ zu steuern. Insbesondere indem man einen gewissen Anteil des Norbornens durch ein substituiertes Norbornen wie Alkylnorbornen ersetzt, ergibt sich ein Polymer mit einem niedrigeren  $T_g$ , verglichen mit dem Copolymer, in dem nur Norbornen verwendet wurde. Andererseits ergibt sich beim Ersatz eines gewissen Anteils des NB durch Phenyl-NB ein Polymer mit einem höheren  $T_g$ .

**[0042]** Copolymere, die aus Ethylen und einem funktionellen Monomer vom NB-Typ hergestellt werden, er-

geben neue Copolymere, die einzigartige Eigenschaften haben. Solche Copolymere schließen Polymere von Ethylen und einem oder mehreren funktionellen Monomeren vom NB-Typ sowie Polymere von Ethylen, einem oder mehreren funktionellen Monomeren vom NB-Typ und einem oder mehreren nicht funktionellen Monomeren vom NB-Typ ein. Diese neuen Polymere enthalten Repetiereinheiten, die durch die Strukturen:  $-(C_2H_4)_a-$  und



dargestellt werden können, wobei die verschiedenen R-Gruppen und m wie oben definiert sind und a eine ganze Zahl von 1 bis 50, 100, 1000 oder bis zu 5000 ist, und a häufiger 1 bis 100 und am häufigsten 1 bis 10 ist. Der Wert von a in den obigen Strukturen, die die Repetiereinheiten darstellen, hängt von der Molmasse des Polymers ab, und zwar ist der Wert von a umso größer, je höher die Molmasse ist. Obwohl theoretisch der Wert von a für die Ethylen-Repetiereinheiten und die Norbornen-Repetiereinheiten gleich sein kann, ist der Wert von a im Allgemeinen für die verschiedenen Repetiereinheiten unterschiedlich. In dem Fall, dass ein perfekt alternierendes Copolymer erhalten wird, wäre der Wert von a ein einziger Wert, aber in statistischen Copolymeren können die Werte von a für unterschiedliche Polymer-Fragmente von einem so geringen Wert wie 1 bis zu 1000 oder 5000 oder mehr variieren.

**[0043]** Erläuternde Beispiele brauchbarer Polymere sind:

ein Copolymer von Ethylen und Triethoxysilylnorbornen,  
 ein Copolymer von Ethylen und dem Essigsäureester von 5-Norbornenmethanol,  
 ein Copolymer von Ethylen und dem Ethylester von Norbornencarbonsäure,  
 ein Terpolymer von Ethylen, Triethoxysilylnorbornen und Norbornen,  
 ein Terpolymer von Ethylen, Triethoxysilylnorbornen und Norbornadien,  
 ein Terpolymer von Ethylen, Norbornen und dem Methylester von Norbornencarbonsäure,  
 ein Terpolymer von Ethylen, Cyclohexenylnorbornen und dem Methylester von Norbornencarbonsäure,  
 ein Tetrapolymer von Ethylen, Norbornen, Ethylidennorbornen und Norbornencarbonsäure,  
 ein Tetrapolymer von Ethylen, Norbornen, 5-Butylnorbornen und dem t-Butylester von Norbornencarbonsäure,  
 ein Tetrapolymer von Ethylen, Triethoxysilylnorbornen, Norbornen und Phenylnorbornen.

**[0044]** In den obigen beispielhaft aufgeführten Polymeren können Repetiereinheiten, die sich von Ethylen und funktionellem Monomer vom NB-Typ ableiten in einer Menge vorliegen, die von 1 % bis 99 Mol-% reicht, während das nicht funktionelle Monomer vom NB-Typ 0 – 90 Mol-% ausmachen kann. Vorzugsweise können die Repetiereinheiten, die sich von Ethylen ableiten, in einer Stoffmenge von 10 % bis 90 % und mehr bevorzugt von 30 % bis 60 % vorliegen. Die Repetiereinheiten, die sich vom funktionellen Monomer vom NB-Typ ableiten, können vorzugsweise in einer Stoffmenge von 0,5 % bis 70 % und mehr bevorzugt von 1 % bis 20 % vorliegen. Die Repetiereinheiten, die sich vom nichtfunktionellen Monomer vom NB-Typ ableiten, können in einer Stoffmenge von 0 % bis 80 % und mehr bevorzugt von 30 % bis 80 % vorliegen. Mehr als ein Monomer jedes Typs können in einem Polymer vorliegen. Z.B. kann es wünschenswert sein, ein Polymer herzustellen, das zwei funktionelle Monomere vom NB-Typ enthält, wie ein Polymer von Ethylen, Norbornen, dem t-Butylester von Norbornencarbonsäure und Triethoxysilylnorbornen.

**[0045]** Die neuen funktionellen Polymere haben einzigartige physikalische Eigenschaften, welche die anderen Polymere vom NB-Typ nicht besaßen. So haften solche Polymere besonders gut an verschiedenen anderen Materialien, die Metalle und anderen Polymeren einschließen, und somit können sie bei elektrischen und elektronischen Anwendungen benutzt werden. Eine Oberfläche, die aus solchen Copolymeren hergestellt wird, hat auch gute Anstreichereigenschaften.

**[0046]** Das vorliegende Verfahren ist dahingehend einzigartig, dass es die Herstellung neuer Copolymere von Ethylen und wenigstens einem funktionellen Monomer vom Norbornen-Typ ermöglicht, das solche funktionellen Gruppen wie Ester-, Ether-, Keton-, Alkohol- oder Silylgruppen enthält. Die Katalysatoren, die gemäß dem Stand der Technik bei der Polymerisation von cyclischen Olefinen verwendet werden, wurden deaktiviert, wenn

solche funktionellen Gruppen vorlagen.

**[0047]** Die Copolymere können aus 0 % bis 100 % funktionellen Monomeren vom NB-Typ hergestellt werden, oder die Monomere vom NB-Typ können 1 – 99 % nicht-funktionelle und 1 bis 99 % funktionelle Monomere vom NB-Typ enthalten. Eine praktische Kategorie von Copolymeren ist diejenige, die 1 – 10 % funktionelle Monomere vom NB-Typ enthält.

**[0048]** Wie oben festgestellt wurde, sind die Copolymere der vorliegenden Erfindung im Wesentlichen amorph und schließen solche ein, die im Wesentlichen alternierend sind, sowie solche, die größtenteils statistisch sind. Solche Copolymere, die ein Stoffmengenverhältnis von nahezu 50:50 jeder Kategorie von Monomeren aufweisen, wird häufig größtenteils alternierend sein. Diese Copolymere sind im Wesentlichen von amorpher Natur und weisen Glasübergangstemperaturen im Bereich von 0 °C bis 200 °C, vorzugsweise von 80 °C bis 180 °C und am meisten bevorzugt von 100 °C bis 150 °C auf. Die Molmasse ( $M_w$ ) der Copolymere reicht von 1000 bis 1 Million, oft von 2000 bis 800 000 und vorzugsweise von 5000 bis 500 000. Es ist möglich, die Molmasse des sich ergebenden Copolymers durch die Auswahl des Katalysators und durch die Konzentration des verwendeten Comonomers vom NB-Typ und des verwendeten Ethylens zu steuern. Wie oben festgestellt wurde, kann das  $T_g$  des Copolymers durch die Menge und die Art des in der Copolymerisation verwendeten Monomers vom NB-Typ gesteuert werden. Weiterhin wird jede Copolymerkette mit einer Vinyl-Endgruppe terminiert, die aus der R-Hydrid-Eliminierung aus der letzten Ethylen-Einheit stammt.

**[0049]** Die gemäß dem Verfahren der Erfindung hergestellten Copolymere sind im Allgemeinen amorph und haben eine geringe Kristallinität. Demgemäß sind sie transparent. Zusätzlich dazu haben diese Copolymere eine relativ niedrige Dichte, eine geringe Doppelbrechung und eine geringe Wasserabsorption. Weiterhin haben sie sehr erwünschte Dampfsperrschicht-Eigenschaften und eine gute Hydrolyse-, Säure- und Alkali- und Witterungsbeständigkeit, sehr gute elektrische Isoliereigenschaften, thermoplastische Verarbeitungseigenschaften, eine hohe Steifigkeit, einen hohen Modul, Härte und ein hohes Schmelzfließen. Demgemäß können diese Copolymere für optische Speichermedien-Anwendungen, wie CD und CD-ROM, bei optischen Anwendungen wie Linsen und Beleuchtungsartikeln, bei medizinischen Anwendungen, bei denen Gamma- oder Dampfstерilisation erforderlich ist, als Folien und bei elektronischen und elektrischen Anwendungen verwendet werden. Polymere mit niedrigerem  $T_g$  (d.h. solche, die geringere Mengen von Monomeren vom NB-Typ enthalten, wie weniger als 20 % oder sogar weniger als 10 Mol-%) sind als Klebstoffe, Vernetzungsmittel, Folien, Schlagzähigkeitsverbesserer, Ionomere und dergleichen brauchbar.

**[0050]** Polymerisationen gemäß der Erfindung können in einem organischen Lösungsmittelmedium, einem protischen Medium, kritischem Kohlendioxid oder in Masse durchgeführt werden, unter Verwendung eines zusätzlichen Mediums. Die Auswahl des Lösungsmittels, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht so entscheidend wie dies oft bei Ziegler-Katalysatoren der Fall ist, da die Katalysatoren der Erfindung gegenüber protischen und Sauerstoff enthaltenden Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, Ethern und superkritischem Kohlendioxid überraschend tolerant sind. So können nicht nur Kohlenwasserstoff- und Halogenkohlenwasserstoff-Lösungsmittel verwendet werden, sondern auch protische und Sauerstoff enthaltende Verdünnungsmittel, wie die oben aufgeführten.

**[0051]** Wenn organische Lösungsmittel ausgewählt werden, werden die Umsetzungen, in denen die Ein- und Mehrkomponenten-Katalysatoren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, das das katalytische System nicht beeinträchtigt und ein Lösungsmittel für das Monomer ist. Beispiele organischer Lösungsmittel sind aliphatische (nicht polare) Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Decan, alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Toluol und Xylol, halogenierte (polare) Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ethylchlorid, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethylen, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1-Chlorbutan, 2-Chlorbutan, 1-Chlor-2-methylpropan und 1-Chlorpentan. Andere organische Lösungsmittel wie Alkohole (z.B. Ethanol, Isopropanol und n-Butanol) und Ether (z.B. Di-n-butylether, Di-iso-amylether) können auch verwendet werden.

**[0052]** Die Auswahl des Reaktionslösungsmittels erfolgt auf der Basis einer Anzahl von Faktoren, einschließlich der Auswahl des Katalysators und ob es erwünscht ist, die Polymerisation als Aufschlämmungs- oder Lösungsverfahren durchzuführen. Für die meisten der in der Erfindung beschriebenen Katalysatoren sind die bevorzugten Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, wobei sich in diesem Fall typischerweise eine homogene Lösungspolymerisation ergibt. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn halogenierte aromatische Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzol verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Heptan, Isooctan und Cyclohexan und chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylen-

chlorid und 1,2-Dichlorethan führen zu Aufschlammungspolymerisationen. Die Löslichkeit der Copolymere der vorliegenden Erfindung in chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid nimmt beträchtlich zu, wenn größere Mengen an Norbornen, die funktionelle Gruppen wie Ester tragen, eingefügt werden. Kohlenwasserstoff- und Halogenkohlenwasserstoff-Lösungsmittel werden bevorzugt, wenn Mehrkomponenten-Katalysatoren verwendet werden, die die Verwendung von Alkylaluminium-Verbindungen umfassen.

**[0053]** Überraschenderweise sind die Katalysatorsysteme, die frei von Alkylaluminium-Verbindungen sind, gegenüber protischen Verunreinigungen, funktionellen Gruppen, sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln und Wasser sehr widerstandsfähig. Somit ist es möglich, diese Katalysatoren zu verwenden, um tatsächlich die Polymerisationen in superkritischem Kohlendioxid oder sogar in Wasser durchzuführen. Wenn die Polymerisation in superkritischem Kohlendioxid durchgeführt wird, wird es bevorzugt, ein hochfluoriertes Anion (wie Tetrakis(pentafluorphenyl)bor) zu verwenden, da dies die Löslichkeit des Katalysators in dem Medium gewährleistet. Wenn die Umsetzungen in Wasser durchgeführt werden, ist es nicht notwendig, dass der Katalysator in hohem Grade in der wässrigen Phase löslich ist, da wirksame Katalysatoren in der organischen (Monomer-reichen) Phase in hohem Maße verteilt sind. Wässrige Polymerisationen ergeben Suspensions- oder Dispersions-Polymerisationssysteme. Alternativ dazu ist es möglich, die Polymerisation in Form eines Emulsionssystems durchzuführen, was zu einem Latex führt. In diesem Fall wird vorzugsweise ein Tensid verwendet. Das Tensid kann entweder vom ionischen Typ (z.B. Natriumlaurylsulfonat usw.) oder vom nichtionischen Typ (wie Polyether-Typen, z.B. Igepal®) sein. Die sich ergebenden Latizes finden Anwendung in einer Anzahl von Bereichen, die Beschichtungen aus wässriger Basis, Bindemittel und Klebstoffe einschließen. Bevorzugte Zusammensetzungen sind solche, die geringe Mengen (1 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 5 Mol-%) Norbornene einschließen, die funktionelle Substituenten wie Triethoxysilyl-Gruppen tragen, welche die Haftung an den erwünschten Substraten fördern.

**[0054]** Mischungen eines protischen Lösungsmittels und eines organischen Lösungsmittels können auch verwendet werden. Solche Lösungsmittel-Mischungen können 1 % bis 99 % eines protischen Lösungsmittels und 99 % bis 1 % eines organischen Lösungsmittels enthalten.

**[0055]** Die wässrigen Polymerisationen können auch ohne die Zugabe irgendeines Lösungsmittels oder Mediums durchgeführt werden. Z.B. kann ein flüssiges Norbornen-Monomer wie ein Alkyl-NB oder eine Mischung solcher Monomere (die zur Herabsetzung des Gefrierpunkts dienen) auch als flüssiges Monomer dienen. Alternativ dazu kann die Polymerisation bei einer Temperatur durchgeführt werden, die den Schmelzpunkt des normalerweise festen Monomers übersteigt (z.B. im Falle von Norbornen von über 45 °C).

#### Beispiele

**[0056]** Die in den folgenden Beispielen verwendeten Katalysatoren wurden hergestellt, wie nachstehend beschrieben wird.

**[0057]** Bis(diphenylphosphino)ethanpalladiumdichlorid, (1,5-Cyclooctadien)palladiumdichlorid und Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid wurden von Strem Chemicals gekauft.

#### (1,5-Cyclooctadien)palladiummethylchlorid

**[0058]** Diese Katalysator-Vorstufe wurde erhalten, indem man (1,5-Cyclooctadien)-palladiumdichlorid mit einem 20 mol-%igen Überschuss von Tetramethylzinn in Methylenchlorid bei Umgebungstemperatur umsetzte. Die sich ergebende orangefarbene Lösung wurde etwa 1 Stunde lang am Rückfluss erwärmt, gekühlt und durch ein 0,45 µm Mikroplattenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter Hochvakuum entfernt, und es wurde zweimal mit Diethylether gewaschen, bevor unter Vakuum getrocknet wurde, um das gewünschte Produkt als schmutzigweißes Pulver in im Wesentlichen quantitativer Ausbeute zu erhalten.

#### (Chelatbildender Ligand)Palladiummethylchlorid-Katalysatoren

**[0059]** Die Katalysatoren des Typs (Chelatbildender Ligand)Palladiummethylchlorid, die in den folgenden Beispielen verwendet werden, wurden hergestellt, indem man das oben beschriebene (1,5-Cyclooctadien)palladiummethylchlorid mit dem geeigneten Liganden umsetzte. Z.B. wurde Katalysator V hergestellt, indem man das (1,5-Cyclooctadien)palladiummethylchlorid (0,53 g, 2 mmol) in Toluol (25 ml) löste und die Lösung zu einer Lösung des Liganden A (0,76 g, 2 mmol) in Toluol (25 ml) gab, wobei der Ligand unter Verwendung von Verfahren der Literatur hergestellt wurde. Die sich ergebende Lösung ließ man über Nacht bei Umgebungstemperatur unter Stickstoff rühren. Das Produkt fiel als bernsteinorangefarbener Feststoff in einer klaren bernstein-

farbenen Lösung aus. Der Feststoff wurde unter Stickstoff abfiltriert und dreimal mit Pentan gewaschen (bis klare Waschflüssigkeiten beobachtet wurden), und das Produkt wurde getrocknet, gesammelt und gewogen; Ausbeute: 0,88 g.

#### Vergleichsbeispiel A

**[0060]** In einen sauberen, trockenen 100 ml Glasreaktor wurden 5,6 g Norbornen in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. In den Reaktor wurde Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid (0,018 g, 0,026 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde mit Ethylen gespült und dann mit Ethylen unter Druck gesetzt (10 psig), während man die Temperatur bei Umgebungstemperatur beließ. Danach wurden Tris(pentafluorphenyl)bor (0,234 mmol) und Triethylaluminium (0,260 mmol) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 90 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die sich ergebende Aufschlammung (die unlösliches Polymer enthält) in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde und anschließend filtriert wurde und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet wurde: Ausbeute 5,6 g. Es wurde gefunden, dass das Polymer in Toluol unlöslich ist und in heißem o-Dichlorbenzol begrenzt löslich ist. NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Polymer ein Norbornen-Homopolymer war. Dieses Vergleichsbeispiel dient dazu, um aufzuzeigen, dass einzähnige Liganden nicht zu den Norbornen/Ethylen-Copolymeren der vorliegenden Erfindung führen.

#### Vergleichsbeispiel B

**[0061]** In einen sauberen, trockenen 100 ml Glasreaktor wurden 5,6 g Norbornen in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. In den Reaktor wurde 2,2'-Bipyridylpalladiumdichlorid (0,008 g, 0,026 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde mit Ethylen gespült und dann mit Ethylen unter Druck gesetzt (10 psig), während man die Temperatur bei Umgebungstemperatur beließ. Danach wurden Tris(pentafluorphenyl)bor (0,234 mmol) und Triethylaluminium (0,260 mmol) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 90 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die sich ergebende Aufschlammung (die unlösliches Polymer enthält) in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde und anschließend filtriert wurde und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet wurde: Ausbeute 3,3 g. Es wurde gefunden, dass das Polymer in Toluol unlöslich ist und in heißem o-Dichlorbenzol begrenzt löslich ist. NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Polymer ein Norbornen-Homopolymer war. Dieses Vergleichsbeispiel dient dazu, um aufzuzeigen, dass 2,2'-Bipyridyl als Ligand nicht zu den Norbornen/Ethylen-Copolymeren der vorliegenden Erfindung führt.

#### Vergleichsbeispiel C

**[0062]** In einen sauberen, trockenen 100 ml Glasreaktor wurden 5,3 g Norbornen in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde mit Ethylen gespült und dann mit Ethylen unter Druck gesetzt (10 psig), während man die Temperatur bei Umgebungstemperatur beließ. In den Reaktor wurde eine dunkelrote Lösung (die etwas gräuliche Ausfällung (Silberchlorid) enthält) gegeben, welche durch vorheriges Vermischen während einer Zeitspanne von 5 Minuten von Bis(triphenylphosphin)palladiummethylchlorid (0,016 g, 0,026 mmol) mit Silberhexafluorantimonat (0,026 mmol) in Dichlorethan (4 ml) gebildet wurde. Der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 90 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die sich ergebende Aufschlammung (die unlösliches Polymer enthält) in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde und anschließend filtriert wurde und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet wurde: Ausbeute 0,65 g. Es wurde gefunden, dass das Polymer in Toluol unlöslich ist und in heißem o-Dichlorbenzol begrenzt löslich ist. NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Polymer ein Norbornen-Homopolymer war. Dieses Vergleichsbeispiel dient dazu, aufzuzeigen, dass einzähnige Liganden nicht zu den Norbornen/Ethylen-Copolymeren der vorliegenden Erfindung führen.

#### Vergleichsbeispiel D

**[0063]** In einen sauberen, trockenen 100 ml Glasreaktor wurden 5,0 g Norbornen in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde mit Ethylen gespült und dann mit Ethylen unter Druck gesetzt (10 psig), während man die Temperatur bei Umgebungstemperatur beließ. In den Reaktor wurde die Lösung (die etwas gräuliche Ausfällung (Silberchlorid) enthält) gegeben, welche durch vorheriges Vermischen während einer Zeitspanne von 5 Minuten von Bis(4,4'-Dodecyl)-2,2'-bipyridylpalladiummethylchlorid (0,016 g, 0,026 mmol) mit Silberhexafluorantimonat (0,026 mmol) in Dichlorethan (4 ml) gebildet wurde. Der

Ethylendruck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 90 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylendruck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Inhaltsstoffe in einen Überschuss an Aceton gegossen wurden. Es ergab sich eine vernachlässigbare Ausbeute an Polymer. Dieses Vergleichsbeispiel dient dazu, aufzuzeigen, dass Bipyridin-Liganden nicht zu den Norbornen/Ethylen-Copolymeren der vorliegenden Erfindung führen.

#### Beispiel 6

**[0064]** In einen sauberen, trockenen 100 ml Glasreaktor wurden 4,7 g Norbornen (50,4 mmol) und 5-Triethoxysilylnorbornen (0,68 g, 2,65 mmol) in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur beließ man bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Bis(diphenylphosphino)ethanpalladiumdichlorid (Katalysator I) (0,015 g, 0,026 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurden Tris(pentafluorphenyl)bor (0,234 mmol) und Triethylaluminium (0,260 mmol) zugegeben, und der Ethylendruck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 60 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylendruck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet wurde: Ausbeute 4,3 g. NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Polymer ein Terpolymer ist, in das alle drei Monomere eingefügt sind: 64,1 Mol-% Norbornen, 30,5 Mol-% Ethylen und 5,4 Mol-% Triethoxysilylnorbornen.

#### Beispiel 11

**[0065]** In einen Edelstahl-Autoklaven mit einem Innenvolumen von 300 ml wurde Ethyl-2-methyl-4-pentenoat (99 g, 0,7 mmol) und frisch geknacktes Cyclopentadien (46,4 g, 0,7 mmol) gegeben. Die gerührte Mischung wurde auf 200 °C erwärmt und über Nacht stehengelassen. Der Reaktor wurde dann gekühlt, und die Inhaltsstoffe wurden entfernt. Das sich ergebende Norbornen ( $\text{NB-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ) wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, und es wurde gefunden, dass sein Siedepunkt etwa 46-47 °C bei 0,02 mm Hg lag. Das Material wurde durch GC-Methoden analysiert, und es wurde gefunden, dass es eine Reinheit von 98,4 % bis 99,3 % (unterschiedliche Fraktionen) aufweist. Die Ausbeute an isoliertem hochreinen Produkt betrug etwa 33 g.

**[0066]** In einen sauberen, trockenen 100 ml Glasreaktor wurden 4,75 g Norbornen (50,44 mmol) und der oben beschriebene Norbornen-Ester ( $\text{NB-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ), (0,57 ml, 2,65 mmol) in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur beließ man bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Bis(diphenylphosphino)ethanpalladiumdichlorid (Katalysator I) (0,015 g, 0,026 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurden Tris(pentafluorphenyl)bor (0,234 mmol) und Triethylaluminium (0,260 mmol) zugegeben, und der Ethylendruck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 60 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylendruck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet wurde. NMR-Spektroskopie ergab, dass das Polymer ein Terpolymer ist, in das alle drei Monomere eingefügt sind: 50,6 Mol-% Ethylen, 47,4 Mol-% Norbornen und 2,0 Mol-% Norbornenester.

#### Beispiel 12

**[0067]** In einen sauberen 500 ml-Edelstahlautoklaven wurden 19,0 g Norbornen (201,8 mmol) und der Ethylester von Norbornen-5-carbonsäure (1,82 ml, 10,6 mmol) in 150 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator V (0,0397 g, 0,0708 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,0243 g, 0,0708 mol) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben. Der Ethylendruck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylendruck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Methanol gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen bei 80 °C getrocknet wurde. Ausbeute: 7,1 g,  $M_w = 370$  100 und  $M_n = 211$  500. Es wurde durch NMR-Spektroskopie bestimmt, dass 58,2 Mol-% Ethylen eingefügt wurden, während 40,8 Mol-% Norbornen und 1,0 Mol-% des Ethylesters eingefügt wurden. DSC-Untersuchungen ergaben, dass das Terpolymer ein  $T_g$  von 92 °C aufweist.

## Beispiel 13

**[0068]** In einen sauberen, trockenen 100 ml-Glasreaktor wurden 4,75 g Norbornen (50,44 mmol) und der Norbornenester, der im Beispiel 11 beschrieben wurde ( $\text{NB-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ) (0,55 ml, 2,7 mmol) in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator V (0,0149 g) in Dichlorethan (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,009 g) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Ausbeute: 1,05 g,  $M_w = 167\,000$  und  $M_n = 25\,000$ . Durch NMR-Spektroskopie ergab sich, dass das Polymer ein Terpolymer ist, in das alle drei Monomere eingefügt sind: 22,0 Mol-% Ethylen, 75,9 Mol-% Norbornen und 2,1 Mol-% Norbornenester. DSC-Untersuchungen ergaben, dass das Terpolymer ein  $T_g$  von 117 °C aufweist.

## Beispiel 14

**[0069]** In einen sauberen, trockenen 100 ml-Glasreaktor wurden 2,0 g Triethoxysilylnorbornen in 150 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator V (0,0149 g) in Dichlorethan (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,009 g) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Ausbeute: 0,8 g,  $M_w = 115\,800$  und  $M_n = 36\,200$ . Durch NMR-Spektroskopie ergab sich, dass das Produkt ein Copolymer ist, in das Ethylen und Triethoxysilylnorbornen eingefügt wurden (wobei dasselbe etwa 4 Mol-% Triethoxysilylnorbornen enthält).

## Vergleichsbeispiel F

**[0070]** Dieses Beispiel ist eine Wiederholung des Beispiels 17, aber ohne Zugabe eines Liganden. In einen sauberen, trockenen 500 ml-Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Bis(dipivaloylmethano)palladium (0,0503 g, 0,106 mmol) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurden Tris(pentafluorophenyl)bor (0,318 mmol) und Triethylaluminium (0,318 mmol) zugegeben und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 300 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 60 Minuten lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Inhaltsstoffe (eine Aufschlämmung, die unlösliches Polymer enthält) in einen Überschuss an Aceton gegossen wurden und anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Ausbeute: 8,5 g eines in Toluol unlöslichen Norbornen-Homopolymers. Dieses Vergleichsbeispiel dient zur Erläuterung der Notwendigkeit der chelatbildenden Liganden der vorliegenden Erfindung, um die erwünschten Norbornen/Ethylen-Copolymere zu erhalten.

## Beispiel 18

**[0071]** In einen sauberen, trockenen 500 ml-Edelstahlautoklaven wurden 19,0 g Norbornen (200 mmol) und der Ethylester von Norbornencarbonsäure (1,79 g, 10,8 mmol) in 150 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator III (0,0448 g, 0,106 mmol) in Dichlorethan (5 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,036 g, 0,106 mmol) in Dichlorethan (5 ml) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde; Ausbeute: 10,5 g. Durch NMR-Spektroskopie ergab sich, dass das Polymer reich an Norbornen-Monomeren war (80 Mol-% Norbornen, 3,2 Mol-% Ester, 16,8 Mol-% Ethylen). DSC-Untersuchungen ergaben, dass das Terpolymer ein  $T_g$  von 201 °C aufwies.

## Beispiel 19

**[0072]** In einen sauberen, trockenen 100 ml-Glasreaktor wurden 4,75 g Norbornen (50,44 mmol) und der Ester (0,45 g, 2,7 mmol) (nach Reinigung und Destillation), der sich aus der Veresterung von 2-Norbornen-5-methanol mit Essigsäure ergibt ( $C_7H_9-CH_2-O(CO)CH_3$ ), in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator III (0,0112 g, 0,0265 mmol) in Dichlorethan (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,009 g, 0,0265 mmol) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde; Ausbeute: 1,92 g. Durch NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass das Produkt reich an Norbornen-Monomeren war (etwa 79 Mol-% Norbornen, 1 Mol-% Ester und 20 Mol-% Ethylen). DSC-Untersuchungen ergaben, dass das Terpolymer ein  $T_g$  von 199 °C aufwies.

## Beispiel 20

**[0073]** In einen sauberen, trockenen 100 ml-Glasreaktor wurden 4,75 g Norbornen (50,44 mmol) und der Methylester von Norbornencarbonsäure (0,43 ml, 2,7 mmol) in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator III (0,0112 g, 0,0265 mmol) in Dichlorethan (5 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,009 g, 0,0265 mmol) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde; Ausbeute: 1,48 g. Durch NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass das Produkt reich an Norbornen-Monomeren war (etwa 76,5 Mol-% Norbornen, 2,5 Mol-% Ester und 21 Mol-% Ethylen). DSC-Untersuchungen ergaben, dass das Terpolymer ein  $T_g$  von 213 °C aufwies.

## Beispiel 22

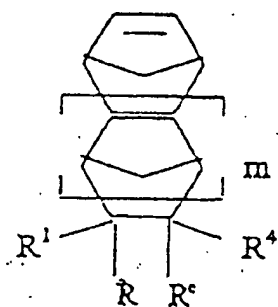
**[0074]** In einen sauberen, trockenen 100 ml-Glasreaktor wurden 4,75 g Norbornen (50,44 mmol) und der Methylester von Norbornencarbonsäure (0,43 ml, 2,7 mmol) in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Toluol unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator V (0,0149 g) in Dichlorethan (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,009 g) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde; Ausbeute: 1,38 g,  $M_w = 175\,300$  und  $M_n = 22\,000$ . Durch NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass das Polymer ein Terpolymer ist, in das alle drei Monomere eingefügt sind: 33,8 Mol-% Ethylen, 63,2 Mol-% Norbornen und 3 Mol-% Norbornenester. DSC-Untersuchungen ergaben, dass das Terpolymer ein  $T_g$  von 112 °C aufwies.

## Beispiel 23

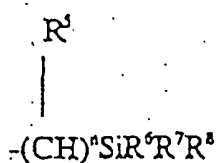
**[0075]** In einen sauberen, trockenen 100 ml-Glasreaktor wurden 4,75 g Norbornen (50,44 mmol) und Triethoxysilylnorbornen (0,68 g, 2,66 mmol) in 50 ml trockenem, sauerstofffreien Dichlorethan unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. In den Reaktor wurde Katalysator III (0,0112 g, 0,0265 mmol) in Dichlorethan (3 ml) gegeben. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen gespült und mit Ethylen unter einen Druck von 10 psig gesetzt. Danach wurde Silberhexafluorantimonat (0,009 g) in Dichlorethan (3 ml) zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde sofort auf 100 psig erhöht. Man ließ die Reaktion 2 Stunden lang fortschreiten, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen-Druck entspannt wurde, der Reaktor geöffnet wurde und die Lösung in einen Überschuss an Methanol gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert wurde und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde; Ausbeute: 0,34 g,  $M_w = 90\,700$  und  $M_n = 48\,300$ . Durch NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass das Polymer ein Terpolymer ist, in das alle drei Monomere eingefügt sind.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines im Wesentlichen amorphen Copolymers aus Ethylen und wenigstens einem Monomer vom Norbornen-Typ der Struktur:



wobei jedes von  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl, eine aromatische oder gesättigte cyclische Gruppe oder einen funktionellen Substituenten darstellt, der aus der aus  $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-OR$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-C(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(C(O)OR)_2$  bestehenden Gruppe ausgewählt ist, oder einen Silyl-Substituenten darstellt, der die Struktur:



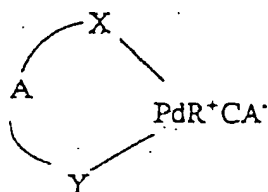
hat, in der die funktionelle Gruppe R Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl darstellt,  $R^5$  unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander Halogen – ausgewählt aus Brom, Chlor, Fluor und Iod –, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkyl, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkoxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylcarbonyloxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylperoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes ( $C_6$ - $C_{20}$ )-Aryloxy darstellen; wobei das Monomer vom Norbornen-Typ einen funktionellen Substituenten hat, und weiterhin mit der Maßgabe, dass  $R^1$  und  $R^2$  oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen genommen werden können, um eine ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyldenylgruppe zu bilden;

m eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

$R^1$  und  $R^4$  zusammen mit den zwei Ring-Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, und die cyclische Gruppe, die durch  $R^1$  und  $R^4$  gebildet wird, mit wenigstens einem von  $R^2$  und  $R^3$  substituiert sein kann;

wobei das Verfahren Folgendes umfasst: die Polymerisation dieser Monomere in Gegenwart

(a) eines kationischen Palladium-Katalysators, der durch die Formel



dargestellt wird,

in der X und Y jeweils unabhängig voneinander ein Donor-Heteroatom darstellen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus P, N, O, S und As, und einer organischen Gruppe, die diese Heteroatome enthält, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome an die Brückengruppe A gebunden sind,

A eine zweibindige organische Gruppe oder Phosphor ist, der (die) zusammen mit X, Y und Pd einen 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet;

R eine Kohlenwasserstoffgruppe ist,

$CA^-$  ein schwach koordinierendes Anion ist, und

(b) gegebenenfalls eines metallorganischen Co-Katalysators.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der funktionelle Substituent aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Silyl- und Estergruppen besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei die Silylgruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Trialkoxysilyl-, Trialkylsilyl- und Trihalogensilyl-Gruppen besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysator in situ hergestellt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei X und Y beide P sind, A eine zweibindige Gruppe ist, die zusammen mit X, Y und Pd einen fünfgliedrigen Ring bildet, und R eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei X und Y beide P sind, A eine zweibindige Gruppe ist, die zusammen mit X, Y und Pd einen siebengliedrigen Ring bildet, und R eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Polymerisation in einem Medium durchgeführt wird, das aus organischen Lösungsmitteln, protischen Lösungsmitteln und einer Mischung derselben und überkritischem Kohlendioxid ausgewählt ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das protische Lösungsmittel Wasser ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der kationische Palladium-Katalysator aus Folgendem erhalten wird:

(i) einer Palladium-Verbindung,

(ii) einem neutralen chelatbildenden Liganden, der zwei Heteroatome enthält, die aus der aus P, N, O, S und As bestehenden Gruppe ausgewählt sind, die mit der Brückengruppe A verbunden sind und voneinander verschieden sind, und

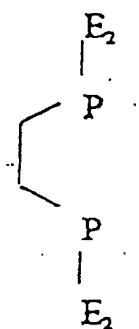
(iii) einer Verbindung, die einen ionischen Komplex bilden kann, wenn sie mit der Palladium-Verbindung umgesetzt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei X und Y jeweils P bzw. S sind, A eine zweibindige Gruppe ist, die zusammen mit X, Y und Pd einen fünfgliedrigen Ring bildet, und R eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei

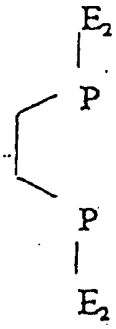
(i) die Palladium-Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Palladiumhalogeniden, Palladiumenolaten von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, Palladiumcarboxylaten und Palladiumsalzen, die neutrale Donor-Liganden tragen.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der neutrale chelatbildende Ligand



ist, wobei  $E_2$  aryl- oder alkylsubstituierte Aryl-Gruppen ist, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der neutrale chelatbildende Ligand die Struktur:



hat, in der  $E_2$  Phenylgruppen ist, die in wenigstens einer ortho-Position mit Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Phenyl substituiert sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen