



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 02 500 T3** 2009.02.26

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 963 382 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 02 500.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/03622**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 906 691.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/037106**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **27.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **02.07.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 4/60** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

**Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert**

(30) Unionspriorität:

<b>806181</b>	<b>25.02.1997</b>	<b>US</b>
<b>999214</b>	<b>29.12.1997</b>	<b>US</b>

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,  
US**

(74) Vertreter:

**Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**FISCHER, A., Richard, Malvern, US; TEMME, B.,  
Rolf, D-41540 Dormagen, DE**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATORSYSTEME FÜR DIE POLYMERISATION, ENTHALTEND HETEROZYKLISCH KON-  
DENSIERTE CYCLOPENTADIENYL-LIGANDEN**

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

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Polymerisationskatalysatoren. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Polymerisationskatalysatorsystem, das einen katalytischen Komplex umfasst, der durch Aktivieren von Übergangsmetallverbindungen hergestellt worden ist, die Cyclopentadienidanionen umfassen, die kondensierte heterocyclische Ringe als Substituenten tragen, sowie ein Verfahren für die Polymerisation oder Copolymerisation von Monomeren und Co-monomeren, die das Katalysatorsystem verwenden.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Übergangsmetallverbindungen, die als Katalysatoren wirken, sind in der Technik wohlbekannt. Einige der erfolgreicheren Liganden für solche Übergangsmetallverbindungen leiten sich von einem Cyclopentadienidanion ab. In der Tat haben pi-gebundene Cyclopentadienid-Metallverbindungen, üblicherweise als "Metallocene" bezeichnet, einen breiten Anwendungsbereich einschließlich der Katalyse industriell wichtiger Verfahren, der Verwendung als Katalysatoren oder synthetische Zwischenstufen in der Synthese von Pharmaka und anderer Feinchemikalien, und der Verwendung als Vorläufer für anorganische Materialien gefunden.

**[0003]** Metallocene werden oft als Komponenten von singular aktivierten Polymerisationskatalysatorsystemen (single-site Katalysatoren) verwendet. Wie in der US-A-5 502 124 diskutiert wird, schließen die Charakteristika, von denen angenommen wird, dass sie bekannten Metallocenkatalysatoren katalytische Aktivität verleihen, ein: koordinativ ungesättigtes, elektrophiles Metallzentrum in trigonaler Geometrie, aktiver sigma-gebundener Substituent, vorzugsweise ein Alkyl- oder Hydridrest, und mindestens ein freies Orbital cis zu dem sigma-gebundenen Substituenten. Zusätzlich zu dem aktiven sigma-gebundenen Substituenten wird das Metall an einen inerten ancillären bzw. Hilfsligandensatz gebunden, der die richtige elektronische und sterische Umgebung für das Metallzentrum während der Polymerisation einrichten und aufrechterhalten soll. Hilfsliganden können definiert sein als Liganden, die nicht direkt an der Monomereinschiebungsreaktion teilnehmen, aber kovalent über Einfach- oder Mehrfachbindungen an das Metallzentrum gebunden sind. Hilfsliganden sind typischerweise aus organischen und/oder anorganischen Anteilen in diskreter und wohldefinierter Weise zusammengesetzt und haben im allgemeinen ein Molekulargewicht größer als etwa 50 AMU (atomare Masseneinheiten). Das Cyclopentadienidanion ist ein Prototyp für die Hilfsliganden, die typischerweise in singular aktivierten Katalysatoren gefunden werden.

**[0004]** Neutrale Metallocene, die die obigen Charakteristika aufweisen, d. h. ein koordinativ ungesättigtes elektrophiles Metallzentrum, einen aktiven sigma-gebundenen Substituenten und mindestens ein freies Orbital cis zu dem sigma-gebundenen Substituenten, sind ebenfalls aktive Polymerisationskatalysatoren, die oft zum Polymerisieren von Olefinen verwendet werden. Solche neutralen Metallocenkatalysatoren leiden jedoch an einer Neigung zum Dimerisieren unter Bildung inaktiver Spezies. Diese Tendenz zur Desaktivierung infolge von Dimerisierung kann durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Hilfsligandensätze gemildert werden, wodurch die Dimerisierung gehemmt wird, aber dieser Ansatz ist nur teilweise erfolgreich. Mehr noch kann die Verwendung sterisch anspruchsvoller Hilfsligandensätze die Polymerisation von größeren Monomeren oder Comonomeren hemmen.

**[0005]** Andererseits werden geladene kationische Komplexe, die aus Metallocenen gebildet werden, nicht leicht durch Dimerisierung desaktiviert und erfordern nicht die Verwendung sterisch extrem anspruchsvoller Ligandensätze. In diesen Fällen verhindert die Abstoßung durch ähnliche elektrostatische Kräfte die Dimerisierung, wodurch die Notwendigkeit sterisch anspruchsvoller Liganden entfällt und eine viel größere Reaktivität größerer Monomersubstrate ermöglicht wird.

**[0006]** Trotz des vorher genannten ist nur ein relativ enger Bereich von Hilfsliganden untersucht worden. Bekannte Hilfsliganden umfassen oft einen Cyclopentadienylanteil, der mit einem oder mehreren Substituenten substituiert ist, die hauptsächlich aus Alkyl-, Aryl- und kondensierten aromatischen Gruppen ausgewählt sind. Oft wird eine Anzahl von Strukturvariablen untersucht, in denen sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften simultan geändert werden. Bemühungen zur direkten Bestimmung der relativen Beiträge von elektronischen und sterischen Effekten haben bislang nur wenig Erfolg gehabt und der Zugriff auf einen breiteren Bereich systematisch variierbarer Hilfsliganden ist daher hochoberwünscht.

**[0007]** Trotz der Allgegenwärtigkeit von Heterocyclen in der Natur finden sich ferner nur extrem wenig Beispiele für solche Verbindungen, die als Cyclopentadienylliganden geeignet sind, in der Literatur. Zwei Berichte

über Übergangsmetallkomplexe von Azaindenylid-Liganden sind in der Literatur aufgetaucht. Basolo und Mitarbeiter berichteten 1985 über einen Mangan-Pyrindinylkomplex (F. J. Basolo et al., J. Organomet. Chem., 1985, 296, 83). In neuerer Zeit hat Fu über einen Eisen-Pyrindinylkomplex und einen dimethylaminosubstituierten Eisen-Pyrindinylkomplex berichtet (G. C. Fu et al., J. Org. Chem. 1996, 61, 7230).

**[0008]** Die US-A-5 434 116 und die PCT-Veröffentlichung WO 95/04087 diskutieren Katalysatorzusammensetzungen, die Heterocyclopentadienylliganden umfassen, wobei eines der Kohlenstoffatome in einem Cyclopentadienylliganden durch ein Gruppe 15 Heteroatom ersetzt worden ist.

**[0009]** Die US-A-5 489 659 diskutiert Metallocene, die zwei verbrückte Cyclopentadienylgruppen umfassen, von denen jede an das Metall gebunden ist, wobei mindestens eine der Cyclopentadienylgruppen mit einem Ringsystem substituiert ist, das eine siliciumhaltige Kohlenwasserstoffgruppe umfasst.

**[0010]** Es ist über mehrere heteroatom-substituierte Cyclopentadienid-Liganden berichtet worden. Beispielsweise sind Aminocyclopentadienylkomplexe von Eisen, einem Gruppe 8 Metall, (siehe A. N. Nesmeyanov et al., Dokl. Acad. Nauk. SSSR 1963, 150, 102; M. Herberhold et al., J. Organomet. Chem. 1983, 241, 227) und von Kobalt, einem Gruppe 9 Metall, (siehe El Murr, N. Conpt. Rend. 1971, C272, 1989) offenbart worden. In diesen Fällen wurde der Aminosubstituent durch Substitution am Cyclopentadienylring des vorgebildeten Metallocens eingebaut. Die Verwendung eines Aminocyclopentadien- oder -dienylvorläufers zum Synthetisieren von Eisen- und Titankomplexen ist auch von K. P. Stahl et al. (J. Organomet. Chem. 1984, 277, 113) berichtet worden. In neuerer Zeit haben Plenio et al. (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 800) die Bildung von Aminocyclopentadien- und -dienylvorläufern für ihre entsprechenden Ferrocenkomplexe offenbart. Dieser Bericht offenbart auch die Verwendung der verwandten 2-Dimethylaminoinden- und -indenylvorläufer. In allen dieser Beispiele ist das Stickstoffheteroatom jedoch exocyclisch zu dem Cyclopentadienylring und ist kein Teil eines heterocyclischen Ringsystems.

**[0011]** Weil Liganden aus den oben diskutierten Gründen so wichtig bei der Bestimmung des Polymerisationsverhaltens sind, erfordert die Entwicklung neuer Übergangsmetallkatalysatorsysteme, die erhöhte Aktivitäten und Selektivitäten zeigen, häufig die Synthese neuer organischer Verbindungen, die als Liganden für die Übergangsmetallzentren der aktiven Katalysatoren oder deren Vorläufern dienen sollen. Es besteht somit ein Bedarf nach Übergangsmetallverbindungen und daraus gebildeten Katalysatoren, die Liganden aufweisen, die einen größeren Bereich von Substituenten tragen und einen größeren Bereich elektronischer Eigenschaften abdecken.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0012]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Polymerisationskatalysatorsystem geschaffen, das einen katalytischen Komplex umfasst, der durch Aktivierung einer Übergangsmetallverbindung der Formel:



in der

- M ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gruppe 3 bis 10 des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise aus den Gruppen -4-, -5- und -6-Metallen und insbesondere aus der Gruppe 4 ist,
- L ein Cyclopentadienid enthaltender Ligand ist, der gleich oder verschieden von irgendeinem anderen L sein kann, wobei aber mindestens ein L ein Gruppe-13, -15 oder -16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,
- A ein monoatomarer oder polyatomarer Ligand ist, der von einem Cyclopentadienid enthaltenden Liganden verschieden ist, wobei er eine formale negative Ladung trägt und gleich oder verschieden sein kann von irgendeinem anderen A,
- D' ein optionaler Donorligand ist, der vorhanden sein kann oder nicht,
- m eine Zahl ist, die einen Wert von 1, 2 oder 3 hat,
- n eine Zahl ist, die einen Wert von 1, 2 oder 3 hat, und
- o eine Zahl ist, die die Anzahl von gegebenenfalls vorhandenen Donorliganden D' angibt, mit der Maßgabe, dass die Übergangsmetallverbindung nicht Isopropyliden [cyclopentadienyl](7-cyclopentadithiophen)zirconiumdichlorid ist, zur Polymerisation gebildet worden ist.

**[0013]** Gemäß einer anderen Ausführungsform ist die vorliegende Erfindung ein Polymerisationsverfahren,

das die Stufe des Kontaktierens von Monomer und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren mit dem genannten Polymerisationskatalysatorsystem umfasst.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0014]** In dieser Patentschrift erfolgen Bezugnahmen auf die Elementgruppen gemäß der neuen IUPAC-Nomenklatur für das Periodensystem der Elemente, wie es in Chemical and Engineering News, 63(5) 27, 1985) beschrieben ist. Gemäß dieser Konvention werden die Gruppen mit 1 bis 18 nummeriert.

#### Erfindungsgemäße Übergangsmetallverbindungen

**[0015]** Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen umfassen ein Metall ausgewählt aus den Gruppen 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems und einen Gruppe-13, -15 oder -16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden. Durchschnittsfachleute werden wissen, dass diese Beschreibung allein nicht notwendigerweise angibt, dass die Liganden in den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen als Anionen oder mit wesentlichem anionischen Charakter vorliegen, obwohl sie in der Tat so vorliegen können. Somit können bei der bloßen Benennung und Beschreibung der erfindungsgemäßen Komponenten die Liganden alternativ als anionische Spezies oder neutrale Spezies gemäß üblichen Konventionen der Nomenklatur bezeichnet werden, ohne dass die ionische oder kovalente Natur der beteiligten chemischen Bindungen dadurch spezifiziert werden soll.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen können durch Erweiterungen durchaus etablierter Methoden hergestellt werden. Im allgemeinen wird einer von drei Wegen zu Cyclopentadienidkomplexen in der Technik verwendet, obwohl wesentlich mehr bekannt sind und Fachleute erkennen werden, dass diese bei der Herstellung heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidkomplexe auch von Nutzen sein können. Der gebräuchlichste Weg zu Cyclopentadienid-Übergangsmetallkomplexen beinhaltet die Bildung eines Alkalimetallsalzes des Cyclopentadienidanions, gefolgt von einer Metathesereaktion mit einem Übergangsmetallhalogenid. Die Bildung dieser Alkalimetallsalze ist in der Technik wohlbekannt und wird im allgemeinen bewirkt, indem die Cyclopentadienverbindung mit einer Alkalimetallalkyl- oder -hydridverbindung wie Butyllithium oder Kaliumhydrid behandelt wird. Ein zweiter Weg zu Übergangsmetallkomplexen von Cyclopentadienidliganden beinhaltet die Eliminierung eines Amins oder Alkans aus einer Übergangsmetallamid- beziehungsweise -alkylspezies bei Behandlung mit der Cyclopentadienverbindung (siehe beispielsweise R. F. Jordan et al., Organometallics, 1995, 14, 5; J. H. Teuben et al., Organometallics, 1993, 12, 1936). Ein dritter häufig verwendeter Weg zu Übergangsmetallkomplexen von Cyclopentadienidliganden verwendet Trialkylsilylderivate der Cyclopentadienverbindung. Bei Thermolyse mit diesen Derivaten eliminieren diese Übergangsmetallhalogenide oft Trialkylsilylchlorid und erzeugen den erwünschten Cyclopentadienidkomplex.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen Gruppe 13, -15- oder -16-heterocyclischen, kondensierten Cyclopentadienidliganden sind durch die Anwesenheit eines Cyclopentadienidanteils und eines damit kondensierten heterocyclischen Rings charakterisiert. Der Cyclopentadienidanteil ist Fachleuten wohlbekannt und besitzt eine formale Ladung von  $-1$ , wodurch er formal eine anionische Spezies ist. Wenn alle fünf Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylanteils an das Metall gebunden sind, wird der Ligand als "eta-5"-gebunden bezeichnet. In ähnlicher Weise ist der Ligand ein "eta-4"-Ligand, wenn nur vier gebunden sind, und so weiter. Somit können die heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden in eta-5-Weise gebunden sein, obwohl die Bindungsmodi auch eta-1, eta-2, eta-3 oder eta-4 sein können.

**[0018]** Heterocyclische Ringe werden mitunter einfach als "Heterocyclen" bezeichnet. "Heterocyclischer Ring" und "Heterocyclus" werden hier austauschbar verwendet. Im allgemeinen sind Heterocyclen polyatomare Ringsysteme, die üblicherweise, aber nicht immer, eine Mehrzahl von Kohlenstoffatomen, die über sigma- oder pi-Bindungen oder beides verbunden sind, umfassen und auch mindestens ein endocyclisches Atom umfassen, das kein Kohlenstoffatom ist (siehe Hawleys Condensed Chemical Dictionary, 12. Ausgabe) (Definition von Heterocyclen), siehe auch "Heterocyclic Chemistry", 3. Ausgabe, J. A. Joule, K. Mills, G. F. Smith, Chapman & Hall, London, 1995. Für erfindungsgemäße Zwecke sollen "Heterocyclus" und "heterocyclischer Ring" ein polyatomares Ringsystem bedeuten, in dem mindestens ein Kohlenstoffatom des Ringsystems durch ein Atom ausgewählt aus der Gruppe 13, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente ersetzt worden ist. Somit umfasst wie hier definiert ein Gruppe 13, -15- oder -16- heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand einen kondensierten Heterocyclus, der mindestens ein Atom ausgewählt aus Gruppe 13, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente einbaut, wobei dieses Gruppe 13, 15 oder 16-Atom zu mindestens einem Ring des Heterocyclus endo ist.

**[0019]** Der Heterocyclus kann auf mehrere Weisen an den Cyclopentadienidanteil kondensiert sein. Am Gebräuchlichsten werden die kondensierten heterocyclischen Verbindungen als ortho-kondensierte Substituenten mit dem Cyclopentadienidanteil verbunden, wobei zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Cyclopentadienidanteils jeweils an Atome gebunden sind, die Mitglieder des kondensierten Heterocyclus sind. Somit werden die benachbarten Kohlenstoffatome mit dem seitenständigen heterocyclischen Ring geteilt und sind so für beide Ringsysteme endo. Der kondensierte heterocyclische Ring kann ein monocyclisches Ringsystem oder ein polycyclisches Ringsystem sein, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der in dem polycyclischen Ringsystem enthaltenen Ringe ein heterocyclischer Ring ist. Die kondensierten heterocyclischen Ringe können von aliphatischer oder aromatischer Beschaffenheit sein und können olefinisch ungesättigte Anteile umfassen.

**[0020]** Ein endocyclisches Heteroatom der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden kann an ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome gebunden sein, oder es kann an andere endocyclische oder exocyclische Heteroatome gebunden sein, oder beides. Gemäß einer Ausführungsform enthalten die Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden als endocyclische Heteroatome ein oder mehrere Atome ausgewählt nur aus der Gruppe bestehend aus Bor, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel, vorzugsweise ein oder mehrere Atome ausgewählt nur aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und insbesondere enthalten die Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden als endocyclische Heteroatome nur ein oder mehrere Stickstoffheteroatome. Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand als endocyclische Heteroatome nur ein oder mehrere Schwefelheteroatome.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden können substituiert sein. Wie hier verwendet soll Substitution an den Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden das Ersetzen eines Wasserstoffrests an dem Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden durch einen Nicht-Wasserstoffrest angeben, oder die Platzierung eines beliebigen Rests einschließlich Wasserstoff an einem oder mehreren der Gruppe 13, 15 oder 16-Heteroatome des Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden, um die Valenz der Heteroatome abzusättigen.

**[0022]** Fachleute werden wissen, dass "Ersetzen eines Wasserstoffrests" nicht das direkte Ersetzen eines Wasserstoffrests an einem Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden erfordert, obwohl es so bewirkt werden kann. Beispielsweise können die Ausgangsmaterialien, die zur Herstellung des substituierten Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden verwendet werden, bereits mit Nicht-Wasserstoffresten substituiert sein, entweder durch direktes Ersetzen eines Wasserstoffrests oder indem sie selbst aus substituierten Ausgangsmaterialien hergestellt worden sind.

**[0023]** Geeignete Substituenten für die Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden werden unabhängig und ohne Beschränkungen hinsichtlich der Anzahl außer derjenigen, die durch die Anzahl der Substituentenpositionen auferlegt wird, die an dem Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienid zur Verfügung stehen, ausgewählt und schließen beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffreste einschließlich linearer und verzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylreste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffsubstituierte und unsubstituierte cyclische aliphatische und polycyclische aliphatische Reste wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylcyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl, Cyclododecyl, Isopropylidodecyl, Adamantyl, Norbornyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffsubstituierte und unsubstituierte Arylreste einschließlich Phenyl, Methylphenyl, Trimethylphenyl, Cyclohexylphenyl, Naphthyl, Butylphenyl, Butyldimethylphenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-substituierte Kohlenwasserstoffreste einschließlich Benzyl, N,N-Dimethylaminobenzyl, N,N-Dimethylaminomethyl, Methoxymethyl, Diphenylphosphinomethyl, Fluorphenyl, Trifluormethylphenyl, Fluormethyl, Cyanoethyl, lineare und verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Halogenkohlenwasserstoffreste einschließlich Trifluormethyl, Perfluorethyl, Perfluorpropyl, Perfluorbutyl, Perfluorphenyl, Chlordifluormethyl, Chlortetrafluorphenyl, Bromtetrafluorphenyl, Iodtetrafluorphenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-substituierte Halogenkohlenwasserstoffreste wie Methyltetrafluorphenyl, N,N-Dimethyldifluormethyl, Methoxyperfluorethyl, C<sub>1</sub>-bis C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffsubstituierte Organometalloidreste einschließlich Trimethylsilyl, Trimethylgermyl, Triphenylsilyl, Triphenylgermyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-halogenkohlenwasserstoffsubstituierte Organometalloidreste einschließlich Tris(trifluormethyl)silyl, Tris(trifluormethyl)germyl, Tris(perfluorphenyl)silyl, Tris(perfluorphenyl)germyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffsubstituierte Borreste einschließlich Dimethylboranyl, Diphenylboranyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffsubstituierte Pnictogenreste einschließlich N,N-Dimethylamino, Diphenylamino, Diphenylphosphino, Dimethylphosphino, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffsubstituierten Chalcogenresten einschließlich Methoxy, Ethoxy, Butoxy, Phenoxy, Methylthio, Ethylthio, Phenylthio und Halogenresten einschließlich Fluoro, Chloro, Bromo und Iodo

ein.

**[0024]** Brückengruppen können in mindestens zwei Modi in den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen vorhanden sein. Andere Modi sind Fachleuten leicht offensichtlich. Im ersten Modus enthalten die Übergangsmetallverbindungen zwei oder mehr Cyclopentadienid enthaltende Liganden, von denen mindestens einer ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist, wobei die Cyclopentadienyl enthaltenden Liganden über Brückengruppen miteinander verbunden sein können. Beispielsweise kann ein erster Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand mit einer Brücke an einen zweiten Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden gebunden sein, der der gleiche wie der erste Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand sein kann oder von diesem verschieden sein kann. Alternativ kann ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand mit einer Brücke an einen Cyclopentadienid enthaltenden Liganden gebunden sein, der kein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist.

**[0025]** In einem zweiten Modus können die Cyclopentadienyl enthaltenden Liganden der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen einschließlich der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden über Brückengruppen an ein Heteroatom, beispielsweise Stickstoff, gebunden sein, das selbst direkt an das Metall der Übergangsmetallverbindung gebunden ist. Dieser Brückenbildungsmodus liegt mitunter in bestimmten bekannten Systemen vor, in denen nur ein Cyclopentadienid enthaltender Ligand vorhanden ist, die mitunter als "Monocyclopentadienyl"- oder "MonoCp"-Systeme bezeichnet werden. Solche Bindung ist schematisch unten in Formel (I)



gezeigt, in der M ein Metall ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 10 des Periodensystems ist, vorzugsweise aus den Gruppen 4, 5 oder 6, L ein Cyclopentadienid enthaltender Ligand ist, der ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand sein kann, der an M gebunden ist, J ein Gruppe 15 oder 16 Heteroatom mit einer formal negativen Ladung und auch an M gebunden ist, und wenn J ein Gruppe 15 Heteroatom ist, kann J mit einer Substituentengruppe R substituiert sein, wobei R Wasserstoff oder ein beliebiger der genannten Substituenten ist, der als geeignet zur Substitution an den erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden bezeichnet wird, und T eine Brückengruppe ist, die kovalent sowohl an L als auch an Y gebunden ist. Übergangsmetallverbindungen, die solche Brückengruppen enthalten, die an Cyclopentadienyl enthaltende Liganden gebunden sind, sind beispielsweise in der US-A-5 264 405 offenbart. In den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen ist die Anwesenheit des zweiten Brückenmodus nicht auf "Monocyclopentadienyl"- oder "Mono-Cp"-Systeme begrenzt.

**[0026]** In jedem Brückenmodus kann die Brückengruppe T an den Cyclopentadienidanteil des Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden gebunden sein, oder kann an den Heterocyclus desselben gebunden sein. Geeignete Brückengruppen T in jedem der Modi umfassen ein oder mehrere von oder eine Kombination aus Kohlenstoff-, Germanium-, Silicium-, Phosphor- oder Stickstoffatom enthaltendem Rest, einschließlich, aber nicht beschränkt auf  $R^k_2C$ ,  $R^k_2Si$ ,  $R^k_2SiR^k_2Si$ ,  $R^k_2SiR^k_2C$ ,  $R^k_2Ge$ ,  $R^k_2SiR^k_2Ge$ ,  $R^k_2GeR^k_2C$ ,  $R^kN$ ,  $R^kP$ ,  $R^k_2CR^kN$ ,  $R^k_2CR^kP$ ,  $R^k_2SiR^kN$ ,  $R^k_2SiR^kP$ ,  $R^k_2GeR^kN$ ,  $R^k_2GeR^kP$ , wobei jedes  $R^k$  unabhängig eine Restgruppe ist, die Hydrid,  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Kohlenwasserstoff, substituiertes Kohlenwasserstoff, Halogenkohlenwasserstoff, substituiertes Halogenkohlenwasserstoff, kohlenwasserstoffsubstituiertes Organometaloid, halogenkohlenwasserstoffsubstituiertes Organometaloid, disubstituiertes Bor, disubstituiertes Pnictogen, substituiertes Chalcogen oder Halogen ist.

**[0027]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfasst das Polymerisationskatalysatorsystem einen katalytischen Komplex, der durch Aktivieren einer Übergangsmetallverbindung gebildet wird, die ein Metall ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 10 des Periodensystems, vorzugsweise der Gruppe 4, 5 oder 6, und einem Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden umfasst, wobei der heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand mit einem  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einem  $C_1$ - bis  $C_6$ -Kohlenwasserstoffrest an der 2-Position des Cyclopentadienylanteils des heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden substituiert ist. Vorzugsweise ist einer oder mehrere der Cyclopentadienid enthaltenden Ligaaden mit einem anderen Cyclopentadienid enthaltenden Liganden gemäß dem ersten oben beschriebenen Brückenmodus verbrückt.

**[0028]** Gemäß einer anderen Ausführungsform haben die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen die allgemeine Formel (2)



in der

- M ein Übergangsmetall ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 10 des Periodensystems, vorzugsweise aus den Gruppen 4, 5 und 6 und insbesondere aus der Gruppe 4 ist,  
 L ein Cyclopentadienid enthaltender Ligand ist, der gleich oder verschieden von irgendeinem anderen L sein kann, wobei aber mindestens ein L ein Gruppe-13, -15 oder -16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,  
 A ein monoatomarer oder polyatomarer Ligand ist, der von einem Cyclopentadienid enthaltenden Liganden verschieden ist, wobei er eine formale negative Ladung trägt und gleich oder verschieden von irgendeinem anderen A sein kann,  
 D' ein optionaler Donorligand ist, der vorhanden sein kann oder nicht,  
 m eine Zahl ist, die einen Wert von 1, 2 oder 3 hat,  
 n eine Zahl ist, die einen Wert von 1, 2 oder 3 hat, und  
 o eine Zahl ist, die die Anzahl von gegebenenfalls vorhandenen Donorliganden D' angibt.

**[0029]** Gemäß einer Ausführungsform ist die Übergangsmetallverbindung gegeben durch Formel (2), jedoch mit der zusätzlichen Maßgabe, dass die Summe aus  $m + n$  gleich vier ist. Gemäß einer anderen Ausführungsform sind ein oder mehrere der Liganden L in Formel (2) gemäß dem oben beschriebenen ersten Brückenmodus verbrückt.

**[0030]** In den Formeln (1) und (2) sind geeignete Cyclopentadienid enthaltende Liganden L, die keine heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden sind, die substituierten und unsubstituierten Cyclopentadienide, Indenide und Fluorenide. Spezifische Beispiele für diese sind Cyclopentadienid, Methylcyclopentadienid, Ethylcyclopentadienid, n-Propylcyclopentadienid, i-Propylcyclopentadienid, n-Butylcyclopentadienid, i-Butylcyclopentadienid, tert.-Butylcyclopentadienid, Dimethylcyclopentadienid, 2,3-Dimethylcyclopentadienid, 2,4-Dimethylcyclopentadienid, Indenid, 1,2-Diethylcyclopentadienid, Ethylcyclopentadienid, 2-Cyclohexylmethylcyclopentadienid, 2-Cyclohexyl-4-methylcyclopentadienid, n-Octylcyclopentadienid,  $\beta$ -Phenylpropylcyclopentadienid, Tetrahydroindenyl, Benzylcyclopentadienid, 2,4-Diphenyl-3-methylcyclopentadienid, Trifluormethylcyclopentadienid, Trimethylsilylcyclopentadienid, Trimethylcyclopentadienid, Tetramethylcyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Fluorenid, Octahydrofluorenid, N,N-Dimethylamidocyclopentadienid, Dimethylphosphidocyclopentadienid und dergleichen und Isomere derselben.

**[0031]** Beispiele für die Liganden A in Formel (2) sind Hydridreste, Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl- und Arylreste und Derivate derselben, substituierte Kohlenwasserstoffreste, Halogenkohlenwasserstoffreste, substituierte Halogenkohlenwasserstoffreste und kohlenwasserstoff- und halogenkohlenwasserstoffsubstituierte Organometalloidreste, Halogenreste wie F, Cl, Br und I und dergleichen, Alkoxidreste, Aryloxidreste, Amidreste, Phosphidreste und dergleichen oder eine Kombination derselben, jedoch nicht auf diese beschränkt. Zusätzlich können zwei Liganden A verbunden sein, um einen metallacyclischen Ring zu bilden, der etwa 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält.

**[0032]** Die gegebenenfalls vorhandenen Donorliganden D' in Formel (2) schließen Spezies ein, von denen bekannt ist, dass sie Addukte mit Übergangsmetallverbindungen bilden, wie beispielsweise Ether, cyclische Ether, Amine, Phosphine, Nitrile und dergleichen sowie andere polare Spezies.

**[0033]** Die bevorzugten erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen sind Gruppe 4, 5 oder 6 Übergangsmetallverbindungen mit den folgenden Merkmalen: zwei stabilisierende Hilfsliganden, von denen mindestens einer ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist, zwei reaktive sigmagebundene Spezies wie Alkyl oder Hydrid, und ein Gruppe 4, 5 oder 6 Metall in seinem höchsten Oxidationszustand. Die bevorzugten Übergangsmetallverbindungen werden durch die Formel (3) wiedergegeben:



in der

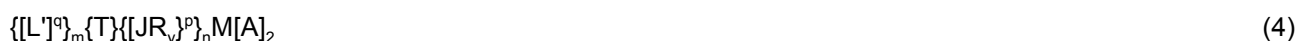
M	ein Gruppe 4, 5 oder 6 Übergangsmetall in seinem höchsten Oxidationszustand ist,
L' und L''	die gleichen oder unterschiedliche, substituierte oder unsubstituierte stabilisierende Hilfsliganden sind, von denen mindestens einer ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,
A'	das das gleiche wie irgendein anderes A' oder von diesem verschieden sein kann, eine reaktive sigma-gebundene Spezies ist, die eine formal negative Ladung von eins trägt und ausgewählt ist aus Hydridresten, alkyl- und substituierten oder unsubstituierten Arylresten, Halogenkohlenwasserstoffresten und kohlenwasserstoffsubstituierten Organometalloidresten,
T	eine optionale Brückengruppe ist, die einen Liganden L' mit einem Liganden L'' verbindet,
q und p	Zahlen sind, die die formale Ladung auf den substituierten oder unsubstituierten stabilisierenden Hilfsliganden L' beziehungsweise L'' wiedergeben, und
m und n	Zahlen gleich 1 oder 2 sind und so ausgewählt sind, dass $(m \times q) + (n \times p) = (s - 2)$ , wobei s die Gruppennummer von M ist.

**[0034]** In der obigen Beschreibung soll " $(m \times q) + (n \times p) = (s - 2)$ " in ihrem üblichen algebraischen Sinne während dieser Patentschrift interpretiert werden, um anzugeben, dass die Menge "m mal q" plus die Menge "n mal p" gleich der Menge "s minus 2" ist.

**[0035]** In der obigen Formel (3) sind Beispiele für L' und L'' die Liganden, die oben für die Liganden L in Formel (2) beschrieben sind, wenn L' oder L'' ein Cyclopentadienid enthaltender Ligand ist, der kein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist.

**[0036]** Beispiele für die Liganden A' in Formel (3) sind Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, cyclische aliphatische und polycyclische aliphatische Reste wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylcyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl, Cyclododecyl, Isopropyl-dodecyl, Adamantyl, Norbornyl, Tricyclo[5.2.1.0]decyl und substituierte Derivate und Isomere derselben, Phenyl, Methylphenyl, Trimethylphenyl, Cyclohexylphenyl, Naphthyl, Butylphenyl, Butyldimethylphenyl und substituierte Derivate und Isomere derselben, Halogenkohlenwasserstoffreste wie beispielsweise Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlorethyl, Trifluorethyl und dergleichen und kohlenwasserstoffsubstituierte Organometalloidreste wie beispielsweise Trimethylsilyl und Trimethylgermyl und dergleichen.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden können als pi-gebundene Cyclopentadienid enthaltende Liganden in Übergangsmetallverbindungen verwendet werden, die 1) ein Heteroatom, das eine formal negative Ladung aufweist und direkt an das Metallatom gebunden ist, und 2) eine Brückengruppe umfassen, die das Heteroatom mit einem pi-gebundenen Cyclopentadienid enthaltenden Liganden verbindet. Diese Merkmale sind in der obigen Formel (1) illustriert. Somit können in einer weiteren Ausführungsform die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen durch die nachfolgende Formel (4)



wiedergegeben werden, in der

M	ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems ist,
L'	ein substituiertes oder unsubstituiertes stabilisierendes Hilfsligand wie oben in Formel (3) beschrieben ist, wobei jedoch mindestens eine L' ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,
J	ein Gruppe 15 oder 16 Heteroatom mit einer formal negativen Ladung ist, das auch an M gebunden ist,
R	eine Substituentengruppe ist, die an J gebunden ist und wie oben in Formel (1) beschrieben ist,
y	einen Wert von Null oder 1 nach Bedarf hat, um die Valenz von J zu vervollständigen,
T	eine gegebenenfalls vorhandene Brückengruppe wie in Formel (1) beschrieben ist und an einen der Liganden L' und an Heteroatom J gebunden ist,
A	ein Ligand wie oben in Formel (2) beschrieben ist,
p und q	Zahlen sind, die die formale Ladung an dem substituierten oder unsubstituierten stabilisierenden Hilfsliganden L' wiedergeben, und
m und n	Zahlen gleich 1 oder 2 sind und so gewählt sind, dass $(m \times q) \times (n \times p) = (s - 2)$ , wobei s die Gruppennummer von M ist.

**[0038]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen durch die nachfolgende Formel (5)

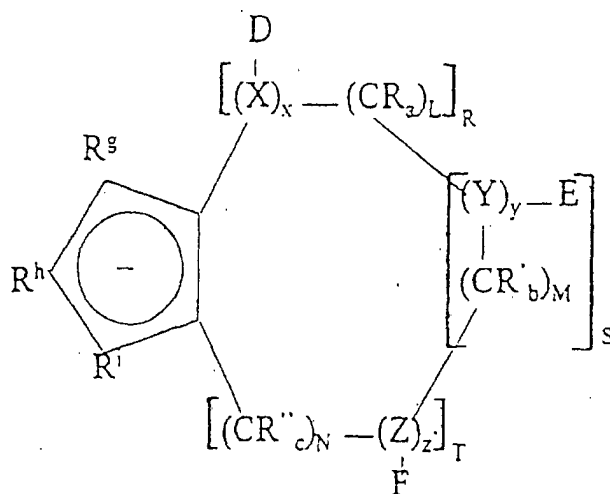


wiedergegeben, in der

- M ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe 4 des Periodensystems ist,  
 L' ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,  
 J ein Gruppe 15 Heteroatom mit einer formal negativen Ladung ist und auch an M gebunden ist,  
 T eine optionale Brückengruppe ist, die L' und J über eine oder mehrere kovalente Bindungen verbinden,  
 R Wasserstoff oder irgendeiner der zuvor beschriebenen Substituenten ist, die als geeignet für Substitution an dem erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden beschrieben sind,  
 y die Anzahl der Substituenten R ist, die an J gebunden sind und gleich 0, 1 oder 2 sein können, wie es durch die Valenz von J und das Vorhandensein oder Fehlen von Bindungen an die optionale Brückengruppe T vorgegeben ist, und  
 A ein monoatomarer oder polyatomarer Ligand ist, der eine formal negative Ladung von eins trägt und oben in Formel (2) definiert worden ist.

**[0039]** In einer Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Übergangsmetallverbindung durch die obige Formel (5) wiedergegeben, in der M Titan ist, J Stickstoff ist, R eine Alkylgruppe ist und T eine Dimethylsilylgruppe ist.

**[0040]** In anderen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen wird der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand durch die folgende Formel (6)



(6)

(6)

wiedergegeben, in der

- X, Y und Z unabhängig Gruppe 13, 15 oder 16 Heteroatome sind,  
 x, y und z die Anzahl der Heteroatome X, Y beziehungsweise Z wiedergeben und Zahlenwerte von Null oder größer haben,  
 D, E und F Substituenten sind, die die Valenz von X, Y und Z nach Bedarf vervollständigen und unabhängig Wasserstoff, Halogen oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl- oder Arylgruppe oder ein substituiertes Derivat derselben sind, und gegebenenfalls zwei oder mehr von D, E und F unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein können,  
 R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> und R<sup>i</sup> unabhängig Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, Alkyliden- oder Arylgruppen oder substituierte Derivate derselben sind, einschließlich Derivaten, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch ein Gruppe 13, 15 oder 16 Heteroatom ersetzt worden sind,  
 CR'<sub>a</sub>, CR'<sub>b</sub> und CR''<sub>c</sub> Kohlenwasserstoffeinheiten sind und R, R' und R'' unabhängig Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl-, Alkyliden- oder Arylgruppen oder substituierte De-

ivate derselben einschließlich Derivaten sind, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch ein Gruppe 13, 15 oder 16 Heteroatom ersetzt sind, wobei gegebenenfalls zwei oder mehr der R, R' und R'' miteinander verbunden sein können oder mit einem oder mehreren von D, E und F verbunden sein können, um einen Ring zu bilden,

a, b und c die Zahl der Substituenten R, R' beziehungsweise R'' wiedergeben und Werte von 1 oder 2 haben, L, M und N die Zahl der Kohlenwasserstoffgruppen CR<sub>a</sub>, CR<sub>b</sub> beziehungsweise CR<sub>c</sub> wiedergeben und Zahlenwerte von Null oder größer haben,

R, S und T Zahlen mit einem Wert von Null oder größer sind, so dass

$$[(R \times x) + (S \times y) + (T \times z)] \geq 1$$

$$[(R \times L) + (S \times M) + (T \times N)] \geq 1$$

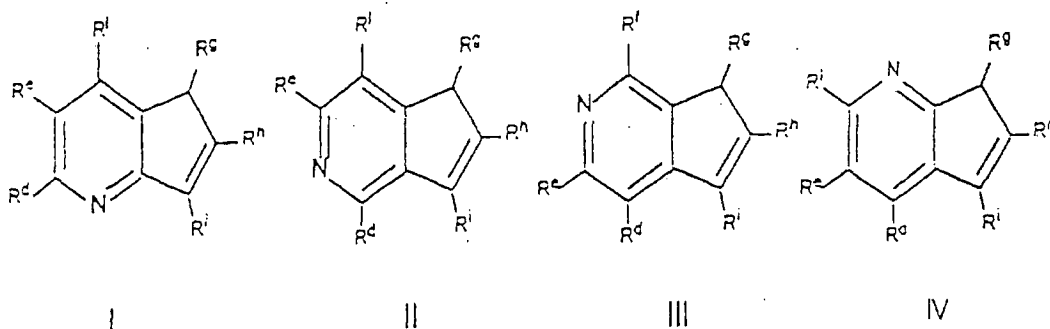
$$[(R \times x) + (S \times y) + (T \times z) + [(R \times L) + (S \times M) + (T \times N)] \geq 3,$$

und die Bindungen zwischen irgendeinem der Atome Einfach- oder Doppelbindungen sein oder Resonanzhybridcharakter haben können, wie erforderlich ist, um die Valenzen von jedem Atom abzusättigen.

**[0041]** Wie durch die Anforderungen gezeigt wird, die an die Zahlen x, y, z, L, M, N, S, T und R gestellt werden, hat der in Formel (5) beschriebene Ligand einen an die Cyclopentadienidgruppe kondensierten Ring, wobei der Ring mindestens drei Atome aufweist, die nicht von der Cyclopentadienidgruppe des Liganden geteilt werden und von denen mindestens eines ein Gruppe 13, 15 oder 16 Heteroatom ist. Die Substituenten D, E und F komplettieren die Valenz von X, Y und Z nach Bedarf. Wenn X beispielsweise eine Valenz von drei hat und zwei dieser Valenzen zur Bildung einer Doppelbindung mit dem Kohlenstoffatom der Kohlenwasserstoffgruppe CR<sub>a</sub> verwendet werden, muss die verbleibende Valenz verwendet werden, um eine Bindung mit einem Kohlenstoffatom der Cyclopentadienidgruppe zu bilden. In diesem Fall ist D nicht vorhanden, da D nicht erforderlich ist, um die Valenz von X abzusättigen (da alle Valenzen von X besetzt sind). Andererseits muss, wenn X eine Valenz von drei hat und eine dieser Valenzen zur Bildung einer Einfachbindung mit dem Kohlenstoffatom von CR<sub>a</sub> verwendet wird und eine weitere zur Bildung einer Einfachbindung mit einem Kohlenstoffatom eines Cyclopentadienidrings verwendet wird, D vorhanden sein, da D zur Absättigung der Valenz von X erforderlich ist.

**[0042]** Vorzugsweise werden in der obigen Formel (6) X, Y und Z unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bor, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und besonders bevorzugt sind X, Y und Z alle Stickstoff. Beispielhaft für die Substituenten R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup>, R<sup>i</sup>, R, R', R'', D, E und F sind solche Substituenten, die oben als allgemein geeignet für die erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden beschrieben sind.

**[0043]** In noch anderen Ausführungsformen wird der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand aus einem substituierten oder unsubstituierten Azainden oder einem substituierten oder unsubstituierten Tetrahydroazainden gebildet. Somit können die erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden durch Deprotonierung von Verbindungen gebildet werden, die durch die nachfolgenden Formeln I bis IV wiedergegeben werden, wie jedoch Durchschnittsfachleute erkennen werden, sind Wege zu Metall-Cyclopentadienidkomplexen bekannt, die nicht die formale Deprotonierung der Ligandenvorläufer erfordern.



**[0044]** Zahlreiche Ringsysteme werden in der Literatur als "Azaindenringsysteme" bezeichnet. Wie hier verwendet soll das Azaindenringsystem jedoch als die grundlegenden Ringstrukturen, aufweisend verstanden werden, die oben in den Formeln I bis IV gezeigt sind. Diese Azaindenringsysteme werden in der Literatur mitunter als Pyridine bezeichnet und werden gemäß der Position des Stickstoffatoms und des gesättigten Kohlenstoffatoms des fünfgliedrigen Rings benannt. Somit können die Ringsysteme der Formeln I bis IV als 5H-1-Pyridin, 5H-2-Pyridin, 7H-2-Pyridin beziehungsweise 7H-1-Pyridin bezeichnet werden. Die Namen "5H-1-Pyridin" und 1-Azainden werden hier austauschbar verwendet und sollen so verstanden werden, dass sie sich auf dieselbe Verbindung beziehen. Durchschnittsfachleute werden erkennen, dass, wenn die Formeln II, III und IV unverwechselbare Derivate auf Basis der Wahl der Substituentengruppen wiedergeben, diese in die vorliegende Erfindung eingeschlossen sind. Die Substituentengruppen  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ ,  $R^h$  und  $R^i$  werden unabhängig ausgewählt, sie können gleich oder unterschiedlich sein und sind 1) Wasserstoff oder 2) die Substituenten, die im allgemeinen für die erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden geeignet sind, wobei solche Substituenten bereits oben diskutiert worden sind. Wenn  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$  und  $R^h$  alle Wasserstoff sind, wird darauf hingewiesen, dass das 1-Azaindenringsystem ein unsubstituiertes 1-Azaindenringsystem ist. Tetrahydroazaindenylringsysteme, die von irgendeiner der in den Formeln I, II, III und IV gezeigten Formeln abgeleitet sind, sind auch zur Verwendung als erfindungsgemäße Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidliganden geeignet.

**[0045]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Liganden, deren Ringstrukturen unten in Diagramm (1) gezeigt sind, davon abgeleiteten Tetrahydroazaindenylringsystemen und substituierten Derivaten derselben, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome (die nicht abgebildet sind, von denen jedoch Fachleute wissen, dass sie implizit in den Strukturen von Diagramm (1) enthalten sind) durch irgendeinen der Substituenten substituiert ist bzw. sind, die für die Substitution an den Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden wie hier zuvor beschrieben geeignet sind.

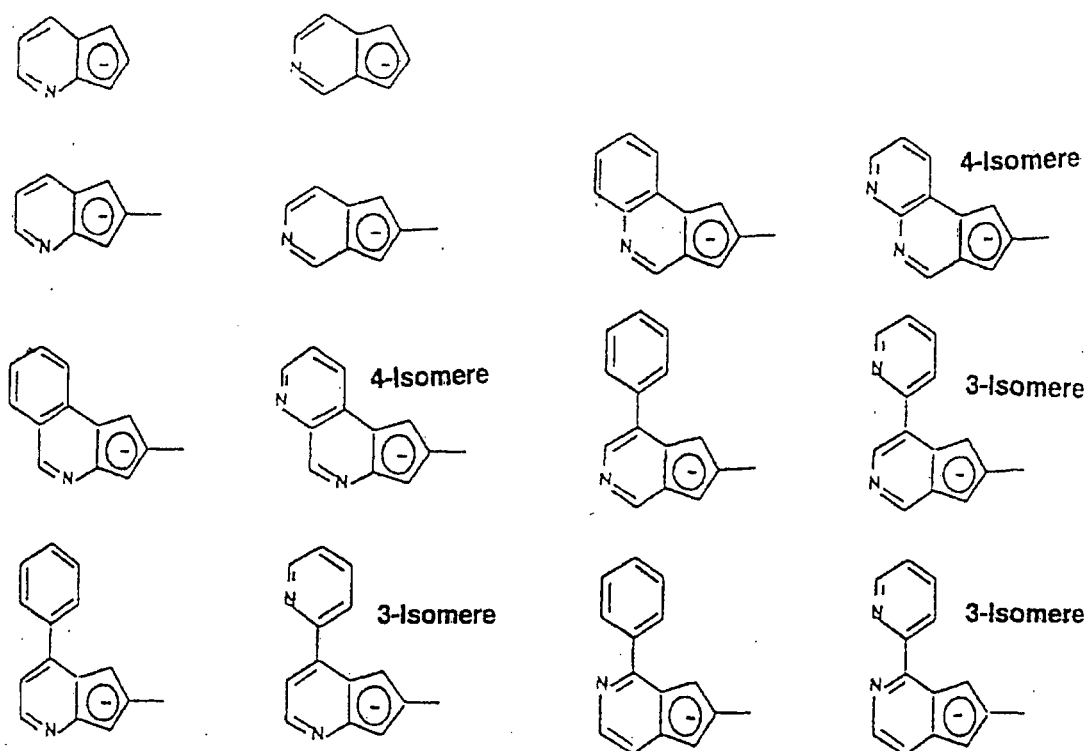


Diagramm (1)

**[0046]** Gemäß einer am meisten bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Übergangsmetallverbindung irgendeine der zuvor in dieser Patentschrift beschriebenen, wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titan, Zirkonium und Hafnium. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Übergangsmetallverbindung Dimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(azairideriyl)zirkonium (hier auch als (I) bezeichnet). In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Übergangsmetallverbindung Bis(5-methylcyclopenta[b]thiophen)zirkoniumdichlorid (hier auch als (II) bezeichnet).

**[0047]** Die als Vorläufer für die erfindungsgemäßen Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden geeigneten Verbindungen können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. Für den Stammliganden 1-Azainden, der in den obigen Formeln I, II, III und IV abgebildet ist, wenn die Substituentengruppen R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> und R<sup>i</sup> alle Wasserstoff sind, wird die Synthese leicht im Großmaßstab ausgehend von 2,3-Cyclopentenopyridin bewirkt. Die Umwandlung erfolgt gemäß Methoden, die beispielsweise in M. R. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 4677 beschrieben sind. Somit liefert die Oxidation von 2,3-Cyclopentenopyridin mit Wasserstoffperoxid in heißer Essigsäure das 2,3-Cyclopentenopyridin-N-oxid. Acylierung dieses Materials mit Essigsäureanhydrid, gefolgt von milder Thermolyse, liefert das 7-Acetoxy-4,5-dihydropyridin. Eliminierung von Essigsäure aus diesem Material findet durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure statt, um Pyridin (1-Azainden) als Mischung von Doppelbindungsisomeren zu liefern. Alternativ kann das Acetatderivat zu dem Hydroxyderivat hydrolysiert werden. Dieses Material wird auch leicht durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in 1-Azainden umgewandelt. Zusätzlich sind Methoden zur Herstellung zahlreicher und variiertes Derivate von 1-Azainden für Durchschnittsfachleute leicht offensichtlich, wie beispielsweise in F. Freeman, Adv. Hetero. Chem. 1973, 15, 187 beschrieben ist.

**[0048]** Die Bildung von Tetrahydroazaindenylringsystemen, die von einer beliebigen der Verbindungen abgeleitet sind, die in den Formeln I, II, III und IV und in Diagramm (1) gezeigt sind, kann vor der Bindung an das Übergangsmetall oder nach koordinativer Bindung unter Verwendung von im Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise Hydrierung des Azaindenylidligandensystems durch Verwendung eines homogenen oder heterogenen Hydrierkatalysators. Alternativ kann der Tetrahydroazaindenylidligand nach bekannten Verfahren hergestellt werden und dann nach konventionellen Verfahren als Ligand koordinativ an das Metall gebunden werden. Aza-Annelierungsreaktionen des Typs, der von Stork (G. Stork, Pure Appl. Chem. 1968, 17, 383) und anderen (beispielsweise A. A. El-Bararbary et al., Tetrahedron 1982, 405) entwickelt wurden, sind zum Aufbau dieses Typs von Ringsystemen geeignet. Ebenfalls geeignet sind Verfahren, die in neuerer Zeit von Larrock (Larrock et al., J. Org. Chem. 1996, 61, 3584) beschrieben wurden, der eine palladium-katalysierte Cyclisierung verwendet, um das Hexahydroazaindenylringsystem zu liefern.

**[0049]** Durchschnittsfachleute werden erkennen, dass diese und andere in der Technik bekannte Umwandlungen auf eine Vielfalt verwandter Verbindungen erweitert werden können, um erfindungsgemäße Vorläufer der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischen kondensierten Cyclopentadienidliganden zu liefern.

#### Erfindungsgemäße Katalysatorsysteme

**[0050]** Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme umfassen einen katalytischen Komplex, der durch Aktivieren von einer der mehreren der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen gebildet wird. Wie hier verwendet bedeutet "katalytischer Komplex" irgendeine Spezies, die in der Lage ist, Monomere mit olefinischer oder acetylenischer Ungesättigtheit zu polymerisieren. "Aktivierung" oder "Aktivieren" bedeutet das Verfahren oder den Akt des Bringens der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindung und eines Aktivators in eine solche Nähe zueinander, dass ein katalytischer Komplex gebildet wird.

**[0051]** Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen können durch Verwendung der traditionellen Aktivierungsmittel aktiviert werden, speziell unter Einschluss der Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen als Aktivatoren, und ionisierenden Aktivatoren wie solchen, die durch arylsubstituierte Borverbindungen repräsentiert werden, wie stickstoffhaltige Salze, Carbenium-, Silylium- oder Phosphoniumsalze, Metallsalze und neutrale Lewisäureverbindungen. Jedes Verfahren ist in der Metallocenkatalysatechnik gut dokumentiert. Somit umfassen in einigen Ausführungsformen die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme das Reaktionsprodukt von Alkylaluminium und erfindungsgemäßer Übergangsmetallverbindung. In anderen Ausführungsformen umfassen die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme das Reaktionsprodukt von ionisierendem Aktivator und erfindungsgemäßer Übergangsmetallverbindung.

**[0052]** Verwandte Aktivierungsmittel wie die Verwendung von Alkylaluminium oder anderen Metallalkylaluminiumverbindungen, um Metallocenhalogenidverbindungen vor der Aktivierung mit den ionisierenden Aktivatorverbindungen in Hydrid oder Alkylgruppen enthaltende Verbindungen umzuwandeln, sind erfindungsgemäß geeignet. Beispielsweise werden Fachleute wissen, dass, wenn ionisierende Aktivatorverbindungen mit erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen verwendet werden sollen, die keine Liganden enthalten, die mit ionisierenden Aktivatoren reaktiv sind, solche Übergangsmetallverbindungen mit beispielsweise Alkylierungsmitteln behandelt werden können, um solche reaktiven Liganden einzubauen, und diese Stufe ist eine der Stufen, die zur Bildung eines katalytischen Komplexes durch ionische Aktivierung unter diesen Umständen erforderlich ist.

**[0053]** Gemäß einer Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen katalytischen Komplexe durch Kombinieren einer erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindung mit ionisierendem Aktivator hergestellt, um einen katalytischen Komplex gemäß Formel (7)



zu liefern, in der

M	ein Übergangsmetall ausgewählt aus den Gruppen 4, 5 oder 6 des Periodensystems ist,
L' und L''	die gleichen oder unterschiedliche, substituierte oder unsubstituierte Hilfsliganden sind, von denen mindestens einer ein Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,
A	ein monoatomarer oder polyatomarer Ligand ist, der eine formale negative Ladung von eins trägt und oben in Formel (2) definiert ist,
T	eine optionale Brückengruppe ist, die einen Liganden L' und einen Liganden L'' verbindet und oben in Formel (1) beschrieben ist,
q und p	Zahlen sind, die die Formalladung an den substituierten oder unsubstituierten stabilisierenden Hilfsliganden L' beziehungsweise L'' wiedergeben,
m und n	Zahlen gleich 1 oder 2 sind und so gewählt sind, dass $(m \times q) \times (n \times p) = (s - 2)$ , wobei s die Gruppennummer von M ist,
x	die Anzahl der einfach geladenen Kationen ist,
B	ein verträgliches nicht-kordinierendes Anion mit der Ladung y ist,
z	die Anzahl der nicht-kordinierenden Anionen der Ladung y ist, und $(z \times y) = x$ .

**[0054]** In dem oben durch die Formel (7) definierten katalytischen Komplex soll " $(z \times y) = x$ " in ihrem üblichen algebraischen Sinne während dieser Patentschrift interpretiert werden, um anzugeben, dass die Menge "z mal y" gleich dem Wert x ist. Das verträgliche nicht-kordinierende Anion B ist vorzugsweise ein einziger anionischer Koordinationskomplex, der eine Vielzahl lipophiler Reste umfasst, die kovalent an das zentrale ladungstragende Metall- oder Metalloidatom gebunden sind und dieses abschirmen, wobei das Anion raumerfüllend, labil und in der Lage ist, die ungesättigte kationische Übergangsmetallverbindung zu stabilisieren. Geeignete nicht-kordinierende Anionen B schließen beliebige des Standes der Technik ein, wie beispielsweise solche, die in der US-A-5 198 401 und der US-A-5 278 119 beschrieben sind. Der Gruppe 13, 15 oder 16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand kann irgendeiner der hier bereits beschriebenen sein.

**[0055]** Gemäß einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ein oder mehrere unterschiedliche erfindungsgemäße Übergangsmetallverbindungen oder andere Übergangsmetallverbindungen verwenden, einschließlich Metallocenen oder anderen Klassen von Polymerisationskatalysatoren, wie beispielsweise die wohlbekannten Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallhalogeniden. Solche gemischten Katalysatorsysteme werden oft verwendet, um Polymere mit verbreiteter, bimodaler oder multimodaler MWD zu erreichen, die verbesserte Verarbeitung oder verbesserte Eigenschaften zeigen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocene mit einem anderen Metalloccen, das zu enger MWD und niedrigerem MIR imstande ist, jedoch eine geringere Comonomereinbaufähigkeit aufweist, sollte Polymere mit enger MWD und verbreiteter Zusammensetzungsverteilung (CD) ergeben.

**[0056]** Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können ferner einen Träger umfassen. Jedes effektive Verfahren zum Aufbringen von Koordinationskatalysatorsystemen kann verwendet werden, um den Träger einzubauen, wobei effektiv gemeint ist, dass das so hergestellte Katalysatorsystem zur Herstellung von Polymer in einem Gasphasen-, Lösungs- oder Aufschlammungspolymerisationsverfahren verwendet wird. Verfahren zum Aufbringen von Katalysatorsystemen auf Träger sind in der Technik wohlbekannt.

**[0057]** Für die Zwecke dieser Patentschrift werden die Begriffe "Träger" und "Trägermaterial" austauschbar verwendet und können jedes Trägermaterial sein, vorzugsweise ein poröses Trägermaterial wie beispielsweise Talkum, anorganische Oxide, anorganische Chloride, beispielsweise Magnesiumchlorid, und harzartige Trägermaterialien wie Polystyrol, Polyolefin oder polymere Verbindungen oder jedes beliebige andere organische Trägermaterial und dergleichen, das eine durchschnittliche Teilchengröße über 10 µm aufweist.

**[0058]** Die bevorzugten Trägermaterialien sind anorganische Oxidmaterialien, die solche Metalloxide aus dem Periodensystem der Elemente aus den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13 oder 14 einschließen. In einer bevorzugten Ausführungsform schließen die Katalysatorträgermaterialien Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Mischungen derselben ein. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination

mit dem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid verwendet werden, sind Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirconiumoxid und dergleichen.

**[0059]** Gemäß einer Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Katalysatorsystem gemäß den in den gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldungen 08/265 533 und 08/412 810 beschriebenen Verfahren auf Träger aufgebracht, wobei hier auf jede hinsichtlich ihrer Lehren sowie Verfahren zum Aufbringen von Katalysatoren auf Träger Bezug genommen wird.

#### Erfindungsgemäßes Polymerisationsverfahren

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind für die Polymerisation von Monomeren und Comonomeren mit olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Einheiten in beliebigen Polymerisations- oder Präpolymerisationsverfahren in der Gas-, Aufschlammungs- oder Lösungsphase geeignet, es kann sogar ein Hochdruckautoklaven- oder Hochdruckrohrverfahren verwendet werden.

**[0061]** In einer Ausführungsform betrifft das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren Aufschlammungs- oder Gasphasenpolymerisations- oder -copolymerisationsreaktionen, die die Polymerisation und gegebenenfalls Präpolymerisation von einem oder mehreren der  $\alpha$ -Olefinmonomere mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen beinhalten.

**[0062]** Gemäß einer anderen Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren das Kontaktieren unter Gasphasen-, Aufschlammungs- oder Lösungspolymerisationsbedingungen von

- (a) einem Monomer, das olefinische oder acetylenisch ungesättigte Einheiten enthält,
- (b) gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren mit olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Einheiten, und
- (c) einem Katalysatorsystem, das einen katalytischen Komplex umfasst, der durch Aktivieren irgendeiner der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen gebildet worden ist.

**[0063]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Monomer Ethylen und das eine oder die mehreren Comonomere sind ausgewählt aus  $\alpha$ -Olefinen. Die Erfindung ist besonders gut geeignet für Homopolymerisations- oder Copolymerisationsreaktionen, die die Polymerisation von einem oder mehreren der Olefine beinhalten, beispielsweise einem oder mehreren von Ethylen, Propylen, Guten-1, Isobutylen, Penten-1,4-Methylpenten-1, Hexen-1, Octen-1, Decen-1 und cyclischen Olefinen wie Norbornen sowie anderen Monomeren, die olefinisch ungesättigte Einheiten enthalten, wie beispielsweise Styrol und Derivate desselben. Andere Monomere können Diolefine wie acyclische Diene, beispielsweise 1,4-Hexadien,  $\alpha,\omega$ -1,7-Octadien und dergleichen, und cyclische Diene, wie Cyclooctadien, Ethylidennorbornen, Norbornadien und Dicyclopentadien, sowie acetylenisch ungesättigte Monomere, wie Acetylen, einschließen. In einer Ausführungsform betrifft das erfindungsgemäße Verfahren die Polymerisation von Ethylen und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\alpha$ -Olefin und Diolefinen mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, in einer anderen Ausführungsform 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und am meisten bevorzugt in einer anderen Ausführungsform 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. In einer anderen Ausführungsform werden Ethylen und ein  $\alpha$ -Olefincomonomer mit mindestens einem anderen Comonomer polymerisiert, das ein zweites anderes  $\alpha$ -Olefin sein kann, um ein Terpolymer oder anderes Interpolymer zu bilden.

**[0064]** Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Olefin bzw. werden die Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems vor der Hauptpolymerisation präpolymerisiert. Die Präpolymerisation kann chargenweise oder kontinuierlich in der Gas-, Lösungs- oder Aufschlammungs-Phase einschließlich bei erhöhten Drücken durchgeführt werden. Die Präpolymerisation kann mit jedem  $\alpha$ -Olefinmonomer oder Kombination und/oder in Gegenwart von Molekulargewichtssteuerungsmittel wie Wasserstoff stattfinden. Für Details hinsichtlich Präpolymerisation siehe die US-A-4 923 833 und US-A-4 921 825 und die EP-B-0 279 863, veröffentlicht am 14. Oktober 1992, wobei hier auf alle vollständig Bezug genommen wird. Alle erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können gegebenenfalls präpolymerisiert oder zusammen mit Additiv oder Abfangkomponente verwendet werden, um die katalytische Produktivität zu erhöhen.

**[0065]** Typischerweise wird in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren ein kontinuierlicher Cyclus verwendet, bei dem in einem Teil des Cyclus eines Reaktors ein im Kreis geführter Gasstrom, auch als Rückführungsstrom oder Aufwirbelungsmedium bekannt, in dem Reaktor durch die Polymerisationswärme aufgeheizt wird. Diese Wärme wird in einem anderen Teil des Cyclus durch ein außerhalb des Reaktors befindliches Kühlsystem abgeleitet. (Siehe beispielsweise die US-A-4 543 399, die US-A-4 588 790, die US-A-5 028 670 und

die US-A-5 352 749 und die WO 94/28032, veröffentlicht am 8. Dezember 1994, wobei hier auf alle vollständig Bezug genommen wird.)

**[0066]** Im allgemeinen wird in einem Gas-Wirbelbett-Verfahren zur Herstellung von Polymer aus Monomeren ein gasförmiger Strom, der ein oder mehrere Monomere enthält, kontinuierlich unter reaktiven Bedingungen durch ein Wirbelbett in Gegenwart von Katalysator im Kreis geführt. Das gasförmige Strom wird aus dem Wirbelbett abgezogen und zurück in den Reaktor geführt. Gleichzeitig wird Polymerprodukt aus dem Reaktor abgezogen und neues oder frisches Monomer wird zugefügt, um das polymerisierte Monomer zu ersetzen.

**[0067]** Ein Aufschlammungspolymerisationsverfahren verwendet im Allgemeinen Drücke im Bereich von etwa 1 bis etwa 500 atm und sogar höher und Temperaturen im Bereich von  $-60^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $280^{\circ}\text{C}$ . In einer Aufschlammungspolymerisation wird eine Suspension von festem teilchenförmigem Polymer in einem flüssigen Polymerisationsmedium gebildet, dem Ethylen und Comonomere und oft Wasserstoff zusammen mit Katalysator zugefügt werden. Die in dem Polymerisationsmedium verwendete Flüssigkeit kann ein Alkan oder ein Cycloalkan oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff sein, wie beispielsweise Toluol, Isobutylbenzol, Ethylbenzol oder Xylol. Das verwendete Medium sollte unter den Polymerisationsbedingungen flüssig und relativ inert sein. In einer anderen Ausführungsform wird Hexan oder Isobutan verwendet.

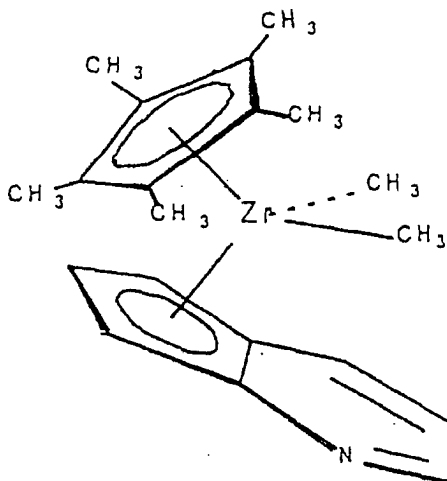
### Beispiele

**[0068]** Zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben:

#### Synthesebeispiel 1

**[0069]** Wenn nicht anderweitig angegeben, wurden die Synthesen aller Metallkomplexe unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenen, vom Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln in einer inerten Atmosphäre in der Trockenbox oder unter Verwendung von Standard-Schlenck-Techniken durchgeführt.

**[0070]** Übergangsmetallverbindung (1), die Dimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(azaindenyl)zirconium ist, hat die folgende Strukturformel:



(I)

und wurde wie folgt hergestellt: Trimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium wurde unter Verwendung von im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt (siehe beispielsweise P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Organometallics*, 1982, 1, 793) und wurde nachfolgend bei mäßiger Temperatur in Toluol aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Äquivalent des neutralen Liganden, 1-Azainden, als Toluollösung gegeben. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach Rühren für 15 Minuten wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, um (1) zu ergeben. Ausbeute 92%. Einkristalle, die für die Röntgenanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisieren aus Pentan bei  $-25^{\circ}\text{C}$  erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 8,68 (d, 1H), 7,52 (d, 2H), 6,67 (dd, 1H), 6,05 (m, 1H), 5,89 (m, 1H), 5,42 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  (62,89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 150,64, 143,15, 132,51, 119,72, 118,18, 117,84, 113,20, 99,78, 99,50, 39,50, 35,1, 11,58.

## Synthesebeispiel 2

**[0071]** Bis(5-methylcyclopenta[b]thiophen)zirconiumdichlorid (II) wurde wie folgt hergestellt: 5-Methyl-6H-cyclopenta[b]thiophen wurde unter Verwendung von Methoden nach O. Meth-Cohn und S. Gronowitz hergestellt, die sich in Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1577 und Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1733, befinden. Das 5-Methyl-6H-cyclopenta[b]thiophenprodukt wurde dann mit Butyllithium direkt in das lithiierte Produkt umgewandelt, wie von T. S. Cantrell und B. L. Harrison in Tetrahedron Lett., 1967, 4477 beschrieben wurde. Das Metallocen wurde dann hergestellt, indem 2,4 g (17 mmol) lithiiertes 5-Methyl-6H-cyclopenta[b]thiophen mit 2,0 g (8,5 mmol)  $ZrCl_4$  in 100 ml Toluol kombiniert wurden. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, und nachfolgend unter Rückflussbedingungen eine zusätzliche Stunde gerührt. Die Toluollösung wurde dann filtriert und das Filtrat wurde drei Tage lang auf  $-30^\circ C$  gehalten, wobei während dieser Zeit 0,6 g leuchtendgelber Feststoff (II) aus der Lösung abgeschieden wurde. Der Feststoff (II) wurde aus 50 ml Toluol bei  $-30^\circ C$  umkristallisiert.

## Polymerisationsbeispiel 1

**[0072]** Übergangsmetallverbindung (1) (20,0 mg) wurde in 5 ml Toluol aufgelöst und in einen Standard-1-L-Autoklavenreaktor überführt, der 400 ml Hexan enthielt. Tris(perfluorphenyl)bor (74,0 mg) wurde in 5 ml Toluol gelöst und in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf  $60^\circ C$  gebracht und der Inhalt wurde 5 Minuten gerührt, bevor der Reaktor mit 150 psi Ethylen beladen wurde. Der Inhalt wurde 4 Minuten auf  $60^\circ C$  gehalten, dann wurde die Polymerisation durch rasches Entlüften und Abkühlen des Reaktors beendet. Der Feststoff wurde gewonnen und getrocknet, um 8,0 g Polyethylen,  $M_n = 68\ 000$ ,  $M_w = 167\ 000$ , MWD = 2,46, zu ergeben.

## Polymerisationsbeispiel 2

**[0073]** Übergangsmetallverbindung (1) (20,0 mg) wurde in 5 ml Toluol aufgelöst und in einen Standard-1-L-Autoklavenreaktor überführt, der 400 ml Hexan enthielt. Tris(perfluorphenyl)bor(74,0 mg) wurde in 5 ml Toluol gelöst und in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf  $60^\circ C$  gebracht und der Inhalt wurde 5 Minuten gerührt, bevor der Reaktor mit 75 psi Ethylen beladen wurde. Der Inhalt wurde 20 Minuten auf  $60^\circ C$  gehalten, dann wurde die Polymerisation durch rasches Entlüften und Abkühlen des Reaktors beendet. Der Feststoff wurde gewonnen und getrocknet, um 25,1 g Polyethylen,  $M_n = 63\ 000$ ,  $M_w = 169\ 000$ , MWD = 2,70, zu ergeben.

## Polymerisationsbeispiel 3

**[0074]** Eine Metallocenlösung wurde hergestellt, indem 10 mg Bis(5-methylcyclopenta[b]thiophen)zirconiumdichlorid (II) in  $100\ cm^3$  Toluol aufgelöst wurden. Bei Raumtemperatur wurde ein gerührter 0,5 l Autoklavenreaktor mit  $250\ cm^3$  Hexan beladen und  $10\ cm^3$  Toluollösung von Methylalumoxan, die 10 Gew.% Methylalumoxan enthielt, wurden zugegeben. Der Reaktordruck wurde entlüftet, bevor auf die Reaktionstemperatur von  $115,7^\circ C$  erwärmt wurde. Propylen wurde zugegeben, bis der Reaktordruck 110,4 psig (7,6 bar) erreichte. Der Reaktordruck wurde dann mit Ethylen auf 235 psig (16,2 bar) gesteigert. Unter diesen Bedingungen waren die Monomerkonzentrationen 1,0 M für Propylen und 0,7 M für Ethylen, was zu Molverhältnissen der Monomerkonzentration ( $C_3/C_2$ ) von 1,43 führte. Nach Einstellen des Reaktordrucks wurde mit der Polymerisation begonnen, indem die Metallocenlösung in den Reaktor eingespeist wurde. Die Polymerisation wurde im Halbchargenmodus durchgeführt, wobei reines Ethyleneinsatzmaterial in den Reaktor eingespeist wurde. Während des Versuchs wurde die Metallocenlösung mit einer Rate zwischen 0 und  $1\ cm^3/Min$  in Abhängigkeit von der Frischethylen durchflussrate in den Reaktor gepumpt. Diese Durchflussrate wurde auf etwa 0,03 bis 0,22 SLPM gehalten. Die Polymerisation wurde 30 Minuten ablaufen gelassen und verwendete  $14\ cm^3$  Metallocenlösung oder 1,4 mg (II). Die Ausbeute war 5,36 g Polymer entsprechend einer Katalysatoreffizienz von 3,83 kg/g.

## Polymerisationsbeispiel 4

**[0075]** Eine Metallocenlösung wurde hergestellt, indem 10 mg Bis(5-methylcyclopenta[b]thiophen)zirconiumdichlorid (II) in  $100\ cm^3$  Toluol aufgelöst wurden. Bei Raumtemperatur wurde ein gerührter 0,5 l Autoklavenreaktor mit  $250\ cm^3$  Hexan und  $10\ cm^3$  Toluollösung von Methylalumoxan beschickt, die 10 Gew.% Methylalumoxan enthielt. Drei (3)  $cm^3$  Ethylidennorbornen (ENB) wurden dann in den Reaktor gegeben. Der Reaktordruck wurde entlüftet, bevor die Reaktionstemperatur auf  $115^\circ C$  erhöht wurde. Propylen wurde zugegeben, bis der Reaktordruck 110 psig (7,6 bar) erreichte. Der Reaktordruck wurde dann mit Ethylen auf 234 psig (16,1 bar) erhöht. Unter diesen Bedingungen waren die Monomerkonzentrationen 1,0 M für Propylen, 0,7 M für Ethylen

und 0,07 M für ENB, was zu Molverhältnissen der Monomerkonzentration ( $C_3/C_2/ENB$ ) von 14,3/10/1 führte. Nach Einstellung des Reaktordrucks wurde mit der Polymerisation begonnen, indem die Metallocenlösung in den Reaktor eingespeist wurde. Die Polymerisation wurde im Halbchargenmodus durchgeführt, wobei reines Ethylen in den Reaktor eingespeist wurde. Die Metallocenlösung wurde mit einer Rate zwischen 0 und 4  $\text{cm}^3/\text{Min}$  in Abhängigkeit von der Frischethylenflussrate in den Reaktor gepumpt. Diese Durchflussrate wurde auf etwa 0,03 bis 0,6 SLPM gehalten. Die Polymerisation wurde 30 Minuten ablaufen gelassen und verwendete 60  $\text{cm}^3$  Metallocenlösung oder 6 mg (II). Die Ausbeute war 7,89 g Polymer entsprechend einer Katalysatoreffizienz von 1,32 kg/g.

#### Polymerisationsbeispiel 5

**[0076]** Eine Metallocenlösung wurde hergestellt, indem 10 mg Bis(5-methylcyclopenta[b]thiophen)zirconiumdichlorid (II) in 100  $\text{cm}^3$  Toluol aufgelöst wurden. Bei Raumtemperatur wurde ein gerührter 0,5 l Autoklavenreaktor mit 250  $\text{cm}^3$  Hexan und 10  $\text{cm}^3$  Toluollösung von Methylalumoxan beschickt, die 10 Gew.% Methylalumoxan enthielt. Vierzig (40)  $\text{cm}^3$  Hexen-1 wurden dann in den Reaktor gegeben, und der Reaktor wurde auf etwa 80°C geheizt. Der Reaktor wurde dann mit Ethylen auf 125 psig (8,6 bar) unter Druck gesetzt. Unter diesen Bedingungen waren die Monomerkonzentrationen 1,0 M für Hexen-1 und 0,75 M für Ethylen, was zu Molverhältnissen der Monomerkonzentration ( $C_6/C_2$ ) von 1,3 führte. Nach Einstellung des Reaktordrucks wurde mit der Polymerisation begonnen, indem die Metallocenlösung in den Reaktor eingespeist wurde. Die Polymerisation wurde im Halbchargenmodus durchgeführt, wobei reines Ethylen in den Reaktor eingespeist wurde. Die Metallocenlösung wurde mit einer Rate zwischen 0 und 1  $\text{cm}^3/\text{Min}$ . in Abhängigkeit von der Frischethylenflussrate in den Reaktor gepumpt. Diese Durchflussrate wurde auf etwa 0,01 bis 0,7 SLPM gehalten. Die Polymerisation wurde 30 Minuten ablaufen gelassen und verwendete 5  $\text{cm}^3$  Metallocenlösung oder 0,5 mg (I). Die Ausbeute war 8,26 g Polymer entsprechend einer Katalysatoreffizienz von 16,52 kg/g. Das Polymer enthielt 11,4 Gew.% eingebautes Hexen.

#### Patentansprüche

1. Polymerisationskatalysatorsystem, das einen katalytischen Komplex umfasst, der durch Aktivierung einer Übergangsmetallverbindung der Formel:



in der

M ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gruppe-3-, 4-, -5- und -6-Metallen ist, L ein Cyclopentadienid enthaltender Ligand ist, der gleich oder verschieden von irgendeinem anderen L sein kann, wobei aber mindestens ein L ein Gruppe-13, -15 oder -16 heterocyclischer kondensierter Cyclopentadienidligand ist,

A ein monoatomarer oder polyatomarer Ligand ist, der von einem Cyclopentadienid enthaltenden Liganden verschieden ist, wobei er eine formale negative Ladung trägt und gleich oder verschieden sein kann von irgendeinem anderen A,

D' ein optionaler Donorligand ist, der vorhanden sein kann oder nicht,

m eine Zahl ist, die einen Wert von 1, 2 oder 3 hat,

n eine Zahl ist, die einen Wert von 1, 2 oder 3 hat, und

o eine Zahl ist, die die Anzahl von gegebenenfalls vorhandenen Donorliganden D' angibt, gebildet worden ist, mit der Maßgabe, dass der katalytische Komplex nicht aus Isopropyliden [cyclopentadienyl] (7-cyclopentadiithiophen) zirconiumdichlorid, aktiviert durch Methylaluminoxan, gebildet wird.

2. Polymerisationskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gruppe-4-, -5- und -6-Metallen.

3. Polymerisationskatalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gruppe-13, -15 oder -16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand als endocyclische Heteroatome ein oder mehrere Atome ausgewählt nur aus der Gruppe bestehend aus Bor, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel enthält.

4. Polymerisationskatalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gruppe-13, -15 oder -16 heterocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand als endocyclische Heteroatome nur ein oder mehrere Stickstoffheteroatome enthält.

5. Polymerisationskatalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gruppe-13, -15 oder -16 hete-

rocyclische kondensierte Cyclopentadienidligand als endocyclische Heteroatome nur ein oder mehrere Schwefelheteroatome enthält.

6. Polymerisationskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem die Übergangsmetallverbindung Dimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(azaindenyl)zirconium ist.

7. Polymerisationskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem die Übergangsmetallverbindung Bis(5-methyl-cyclopenta[b]thiophen)zirconiumdichlorid ist.

8. Polymerisationsverfahren, bei dem unter Gasphasen-, Aufschlämmungs- oder Lösungspolymerisationsbedingungen

(a) ein Monomer, das olefinische oder acetylenisch ungesättigte Einheiten enthält,

(b) gegebenenfalls ein oder mehrere Comonomere mit olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Einheiten, und

(c) das Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, 2, 6 oder 7 in Kontakt gebracht werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen