

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 500 470 A1 2006-01-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer:

A 9139/2000

(51) Int. Cl.⁷: C07F 15/02

(22) Anmeldetag:

03.08.2000

C07F 15/06, C07D 213/53

(43) Veröffentlicht am:

15.01.2006

(30) Priorität:

05.08.1999 IT MI99A001764 beansprucht.

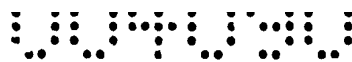
(73) Patentanmelder:

ENICHEM S.P.A.
I-20097 SAN DONATO MILANESE (IT)

(54) **METALLKOMPLEXE ENTHALTEND EINEN 2,6-DIACYLPYRIDIN-LIGANDEN UND DEREN VERWENDUNG BEI DER POLYMERISATION VON ETHYLEN**

(57) Organometallkomplexe der Formel (IAP)M(X)_n, welche für die Bildung katalytischer Systeme verwendet werden können, worin: M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe von Übergangsmetallen und Lanthaniden ist, das sich in der Oxidationsstufe "s" positiv befindet und nicht null ist; jedes X unabhängig voneinander eine Gruppe anionischer Natur ist, die an das Metall als Anion in einem ionischen Paar oder mit einer kovalenten Bindung des "σ" Typs gebunden ist; "n" für die Anzahl von Gruppen X ausreichend zur Neutralisierung der formalen "+s" Ladung des Metalls M steht und (IAP) eine neutrale Bindung darstellt bestehend aus einem Monoimin von 2,6-Diacylpyridin. Besagter Komplex wird mit relativ einfachen Methoden hergestellt und kann, kombiniert mit einem passenden Co-Katalysator wie beispielsweise einem Aluminoxan, als Katalysator in normalen (Co)polymerisationsverfahren von α-Olefinen, und im speziellen von Ethylen, verwendet werden.

AT 500 470 A1 2006-01-15



Zusammenfassung

Organometallkomplexe der Formel $(IAP)M(X)_n$, welche für die Bildung katalytischer Systeme verwendet werden können, worin: M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe von Übergangsmetallen und Lanthaniden ist, das sich in der Oxidationsstufe "s" positiv befindet und nicht null ist; jedes X unabhängig voneinander eine Gruppe anionischer Natur ist, die an das Metall als Anion in einem ionischen Paar oder mit einer kovalenten Bindung des "σ" Typs gebunden ist; "n" für die Anzahl von Gruppen X ausreichend zur Neutralisierung der formalen "+s" Ladung des Metalls M steht und (IAP) eine neutrale Bindung darstellt bestehend aus einem Monoimin von 2,6-Diacetylpyridin. Besagter Komplex wird mit relativ einfachen Methoden hergestellt und kann, kombiniert mit einem passenden Co-Katalysator wie beispielsweise einem Aluminoxan, als Katalysator in normalen (Co)polymerisationsverfahren von α-Olefinen, und im speziellen von Ethylen, verwendet werden.

Metallkomplexe enthaltend einen 2,6-Diacylpyridin-Liganden und deren Verwendung bei der Polymerisation von Ethylen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallkomplexe und deren Verwendung in der Herstellung von katalytischen Zusammensetzungen, die im Stande sind α -Olefine zu polymerisieren.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen bestimmten organometallischen Komplex eines Übergangsmetalls oder von der Gruppe der Lanthaniden, eine katalytische Zusammensetzung, die diesen und mindestens einen organometallischen Aktivator enthält, sowie ein Verfahren zur Copolymerisation von α -Olefinen innerhalb eines breiten Temperatur- und Druckbereichs in Anwesenheit besagter katalytischer Zusammensetzung.

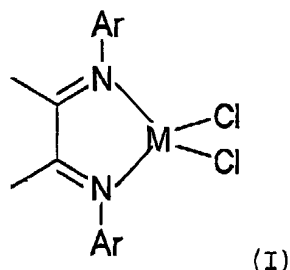
Im Fachbereich ist es allgemein bekannt, dass Ethylen oder α -Olefine im allgemeinen polymerisiert oder copolymerisiert werden können mittels Nieder-, Mittel- oder Hochdruck-Verfahren mit heterogenen Katalysatoren basierend auf den Übergangsmetallen der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems der Elemente (in der von der IUPAC genehmigten Form und durch „CRC Press Inc.“ 1989 veröffentlicht, auf welche hiernach mit dem Ausdruck „Periodensystem“ Bezug genommen wird), im allgemeinen bekannt als Ziegler-Natta Typ Katalysatoren. Eine neuere Gruppe von Katalysatoren aktiv in der Polymerisation von α -Olefinen besteht aus der Kombination eines oligomeren organo-oxygenierten Derivates von Aluminium (insbesondere Methylaluminoxan oder MAO) mit einer η^5 -Cyclopentadienylverbindung (Metallocen) eines Übergangsmetalls derselben Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems, und insbesondere der Gruppe 4. Diese letzteren Katalysatoren sind im wesentlichen löslich in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln und daher oft als „homogen“ definiert, auch wenn manchmal in heterogener Form mittels auf einem inerten festen Material verwendet. Die Charakteristiken von Polymerisationsverfahren, basierend auf diesem Typ von katalytischem System, können sich wesentlich von den Verfahren unterscheiden, die heterogene Katalysatoren des Ziegler-Natta Typs verwenden, mit einem solchen Ausmass, dass neue olefinische Polymere erhalten werden können, in einigen Fällen solche, die nicht mit den traditionellen Systemen erhalten werden konnten. Aus einer Vielzahl von Publikationen, die in der Literatur zu diesem Thema erhältlich sind, wird beispielsweise verwiesen auf die Publikation „Progress in Polymer Science“, Vol. 20 (1995), Seiten 309-367, und „Journal of Molecular Catalysis A: Chemical“, Vol. 128 (1998), Seiten 1 bis 331, für einen grossen Bereich der Anwendungen der obigen Techniken und erhaltenen Resultaten.

Durch die ständigen Bemühungen den Stand der Technik zu verbessern,

wurden neue katalytische Methoden kürzlich für die Polymerisation von α -Olefinen vorgeschlagen basierend auf Komplexen der „schweren“ Übergangsmetallen, beispielsweise der Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems.

Oligomerisationsprozesse von Olefinen in der Anwesenheit von Nickelkomplexen sind schon seit einiger Zeit bekannt, aber es war nur selten möglich hoch olefinische Polymere zu erhalten mit Katalysatoren basierend auf diesem Metall, wie beispielsweise im Europäischen Patent 558,143 beschrieben.

Anschliessend beschrieb die internationale Patentanmeldung WO 96/23010 Komplexe von Pd(+2) oder Ni(+2) mit 1,4-N,N,-1,4-diphenylbutadien (DAB), oder anderen davon abstammenden Liganden mit der folgenden charakteristischen Struktur (I):



worin jede Ar Gruppe eine Phenylgruppe, gegebenenfalls substituiert mit einem Kohlenwasserstoffrest, der in Verbindung mit typischen Aktivatoren von Metallocen-Komplexen, wie das oben genannte MAO, oder kürzlich entwickelten ionische Aktivatoren basierend auf Boranen, die überraschenderweise die Fähigkeit haben Ethylen zu homopolymerisieren zu einem verzweigten Produkt, oder Ethylen mit anderen α -Olefinen, mit nicht-konjugierten Dienen und mit α,β -ungesättigten polaren organischen Verbindungen, wie Acrylate, zu copolymerisieren. Trotz einer signifikanten Verbesserungen in Bezug auf den Stand der Technik, sind die erhaltenen Molekulargewichte noch unbefriedigend. Es wurde jedoch beobachtet, dass mit dieser Gruppe von Katalysatoren das Molekulargewicht des hergestellten Polyethylens steigt mit einer Vergrößerung der sterischen Hinderung der Substituenten an den an die Stickstoffatome gebundenen zwei aromatischen Gruppen.

Polymerisationskatalysatoren wurden auch gemäss der internationalen Patentanmeldung WO 98/27124 vorgeschlagen, enthaltend Eisen und Kobalt-Komplexe mit stickstoffhaltigen dreizähligen Chelatisierungs-Agentien (TRI) mit der folgenden Formel (II):

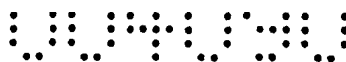


Polymerisationsreaktor geladen, in Anwesenheit eines geeigneten Eisen- oder Kobalt-Metall-Salzes. Beispielsweise wird beschrieben, dass beim Laden von $\text{Co}(\text{acac})_2 + (\text{IV}) + \text{MAO}$ (oder MMAO) in einen Reaktor in Anwesenheit von Ethylen, die Bildung von Polyethylen beobachtet wird, auch wenn nur eine bescheidene katalytische Aktivität im Vergleich mit Kobalt vorhanden ist.

Die Kontrolle des Molekulargewichts der mit den genannten Katalysatoren erhaltenen Polymere hängt entscheidend von der sterischen Hinderung der R_1 und R_2 Gruppen von jeder Phenylimingruppe ab. Höhere Molekulargewichte werden mit Substituenten mit grösserer Hinderung erhalten. Dennoch, im Vergleich mit denen erhalten mit den traditionellen katalytischen Systemen, zeigen die hergestellten olefinischen Polymere unter vergleichbaren Bedingungen mit den obigen katalytischen Systemen immer noch entscheidend tiefe, polydisperse Molekulargewichte, die so sind, dass die mechanischen und Verfahrensqualitäten nicht erreicht werden, die für typische Marktverwendungen benötigt werden, wie die Herstellung von Filmen oder Platten.

Im Gegensatz zu der herrschenden Meinung, dass die Anwesenheit von zwei Phenylimingruppen, substituiert mit Resten mit einer grossen sterischen Hinderung, entscheidend ist bei den obigen Liganden, um polymerisches Material von α -Olefinen mit einem befriedigendem Molekulargewicht zu erhalten, hat der Anmelder überraschenderweise gefunden, dass dieses Erfordernis nicht notwendig ist für Komplexe mit speziellen Iminliganden nachstehend definiert und beansprucht. Diese Komplexe können auch erhalten werden mit einfacheren und schnelleren Methoden als die Komplexe nach der obigen internationalen Patentanmeldung WO 98/27124 und sind entsprechend ökonomischer und besser verfügbar.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher einen Komplex eines Metalls M , ausgewählt aus der Gruppe von Übergangsmetallen und Lanthaniden, das sich in einer Oxidationsstufe befindet, die nicht null ist, enthaltend einen neutralen Liganden koordiniert zum Metall M , bestehend aus einem Monoimin von 2,6-Diacylpyridin (abgekürzt IAP) der folgenden allgemeinen Formel (V):



In der vorangehenden Definition des Komplexes mit der Formel (VI) und nachfolgend in der vorliegenden Beschreibung werden die folgenden Ausdrücke mit der unten spezifizierten Bedeutung verwendet:

I. „metallisch“ mit Bezug auf die Oxidationsstufe definiert die Oxidationsstufe in der ein Metall als Ion existieren kann, im Gegensatz zu „nicht-metallischen“ Oxidationsstufen von Übergangsmetallen wie beispielsweise Cr(+6), V(+5) oder Re (+8), die bekannterweise in der Natur nicht als Ionen mit dieser Ladung existieren, aber im allgemeinen an O, S, F-Atome und andere stark elektronegative Elemente gebunden sind,

II. „(Co)polymerisation“, mit Bezug auf α -Olefine, enthaltend beides, die Homopolymerisation und die Copolymerisation von Ethylen und/oder andere α -Olefine mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen miteinander oder mit einer anderen ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindung;

III. „Co-polymer von“ wenn auf ein bestimmtes α -Olefin verwiesen wird, bedeutet dass dieses Copolymer mindestens 20% in Mol der monomeren Einheit abstammend von genannten α -Olefin enthält;

IV. „polyzählig“ oder „polyvalent“, mit Bezug auf eine Substituentengruppe, ein Ion, einen Liganden, einen organischen Rest, die Anwesenheit von mindestens zwei Funktionen, Interaktionen, Bindungen oder Valenzen bezeichnet.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung sind bevorzugte Komplexe mit der Formel (VI) solche, in denen das Metall M ausgewählt ist aus Metallen der Gruppen 4 bis 10 des Periodensystems. Besonders wichtige Resultate in der (Co)polymerisation von α -Olefinen wurden erhalten mit Metallen der Gruppen 8 und 9, besonders mit Kobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Iridium in den Oxidationsstufen +2 und +3. Kobalt und Eisen in den Oxidationsstufen +2 sind besonders geeignet.

Das Symbol X in der Formel (VI) bedeutet Gruppen (oder Liganden) ionischer Natur des beanspruchten Komplexes. Es ist bekannt, dass Übergangsmetalle und Lanthanide selten Verbindungen und Komplexe ausschliesslich ionischer Natur bilden, wie in vielen Fällen ist die Bindung zwischen Metall und Ligand ionisch-kovalenter oder total kovalenter Natur. Das Symbol X in der Formel (VI) steht daher für Liganden anionischer Natur, die normalerweise an das Metall M mit einer Bindung hauptsächlich kovalenter Natur gebunden sind. Der Ausdruck $(X)_n$ zeigt im allgemeinen die Kombination von Bindungen anionischer Natur, ohne Rücksicht auf die effektive Anzahl und Typ von X anwesend in der Verbindung der Formel (VI). Unterschiedliche X Liganden sind in der obigen Definition beinhaltet. Polyvalente oder polyzählige $(X)_n$ Liganden sind auch in dem Umfang der vorliegenden Erfindung eingeschlossen, wie beispielsweise im Fall von Oxalat,



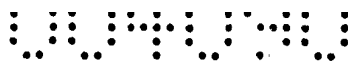
Sulfat oder Phthalatgruppen.

Beispiele von Gruppen von $(X)_n$ Liganden anionischer Natur, die Verbindungen der Formel (VI) bilden können sind Halogenide, insbesondere Chlorid und Bromid, Sulfate und saure Sulfate, Alkyl- und Arylsulfongruppen, Phosphate und Polyphosphate, Alkyl- und Arylphosphongruppen, Hydride, lineare, cyclische oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Butyl, Isopropyl, Isoamyl, Octyl, Decyl, Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, Alkylsilylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Tributylsilyl, Arylgruppen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl oder Toluyll, Alkoxy oder Thioalkoxygruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methoxyl, Ethoxyl, Iso- oder Sec-Butoxyl, Ethylsulfid, Carboxylat oder Dicarboxylatgruppen wie Acetat, Trifluoroacetat, Propionat, Butyrat, Pivalat, Stearat, Benzoat, Oxalat, Malonat, Phthalat, oder nochmals eine Dialkylamidgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Diethylamid, Dibutylamide oder Alkylsilylamid wie bis(trimethylsilyl)amid oder Ethyltrimethylsilylamid, divalente organische Gruppen wie Trimethylen oder Tetramethylen oder Ethylendioxygruppen.

Gruppen oder Liganden, die unterschiedlich voneinander sind, können wenn gewünscht auch anwesend sein, wie beispielsweise ein Chlorid und eine Carboxylat oder eine Alkoxid-Gruppe. Die X-Gruppen sind vorzugsweise so ausgewählt, dass der Komplex der Formel (VI) ausreichend löslich in einem Lösungsmittel ist, das während des Polymerisationsverfahrens verwendet wird, insbesondere in den Fällen eines Lösungsverfahrens. Dennoch ist in besonderen Fällen die Löslichkeit des Komplexes irrelevant, wie in den Fällen der aufgebrachten Komplexe. In diesem letzteren Fall kann die Gruppe anionischer Natur (X) auch eine anionische Funktion chemisch gebunden zum Träger haben.

Um die Herstellung und Konservierung der jeweiligen Komplexe zu erleichtern, sind Chlor, Brom, Alkoxide und Carboxylatgruppen (mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen) bevorzugte X Gruppen.

Nach dem was oben spezifiziert ist, ist der polyzählige Ligand mit der Abkürzung „IAP“ in der Formel (VI) ein Monoimin von 2,6-Diacetylpyridin der obigen allgemeinen Formel (V). In dieser Formel sind die unterschiedlichen R_i Gruppen ($i=1, \dots, 8$) und R' und R'' normalerweise Wasserstoff, Halogen oder Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen. Im Falle der Kohlenwasserstoffgruppen sind substituierte Gruppen nicht vom Umfang der vorliegenden Erfindung ausgenommen, vorausgesetzt dass sie Funktionen haben, die chemisch nicht reagieren können (im wesentlichen inert, beispielsweise Halogene) mit den Komponenten des katalytischen



Systems, enthaltend besagte Komplexe der Formel (VI) und die Verfahren, die damit katalysiert werden.

Während eine Vielzahl von möglichen R Substituenten den Fachleuten zur Verfügung stehen, ist es entscheidend für die Zwecke der vorliegenden Erfindung für mindestens eine Gruppe ausgewählt von R_1 und R_2 ein Hydrocarbylrest, vorzugsweise verzweigtes Alkyl wie Isopropyl, s-Butyl, t-Butyl oder Benzyl, oder Aryl wie Phenyl oder 4-Methylphenyl zu sein, um dem Iminsubstituenten die notwendige sterische Hinderung zu geben, die dessen Raumkonfiguration festlegt. Diese Reste sind vorzugsweise Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenwasserstoffatomen und können beispielsweise Methyl, Butyl, Isopropyl, ter-Butyl, Cyclohexyl, Phenyl, etc. sein. Von diesen Resten sind beide, Methyl oder Isopropyl, am meisten bevorzugt, oder einer der beiden ist Wasserstoff und der andere ist beispielsweise ter-Butyl.

Die Reste R_3 , R_4 und R_5 der Imingruppe mit der Formel (V) stellen vorzugsweise unabhängig voneinander eine aliphatische Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar und sind besonders bevorzugt alle Methyl oder Wasserstoff.

Die Gruppen R' und R'' sind vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl.

Nach einem besonderen Aspekt der im Umfang der vorliegenden Erfindung beinhaltet ist, können benachbarte R_1 Gruppen gegebenenfalls weiter chemisch miteinander verbunden sein, um eine cyclische Struktur zu bilden, die mit dem aromatischen Ring der Imingruppe verbunden ist.

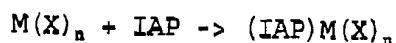
Die Liganden der Formel (V) können hergestellt werden durch Verwendung von Vorläufern, einem Diacylpyridin mit einer geeigneten Struktur, insbesondere mit den vorgewählten Substituentengruppen entsprechend den Gruppen R' , R'' , R_6 , R_7 und R_8 in Formel (V) des gewünschten Liganden. Genanntes Diacylpyridin wird umgesetzt, vorzugsweise in einer Lösung einer inerten organischen Flüssigkeit, vorzugsweise ausgewählt von halogenierten Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, Estern, Amiden, Alkoholen mit einem Anilin substituiert an Position 1 bis 5 des Rings entsprechend den Gruppen R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 in der zu erhaltenen Verbindung der Formel (V), in Anwesenheit einer protischen Säure, vorzugsweise einer Carbonsäure als Reaktionskatalysator. Die Reaktion wird durchgeführt bei Temperaturen, die im allgemeinen von 0 bis 60°C gehen, vorzugsweise von 20 bis 40°C, unter Verwendung molarer Verhältnisse von ungefähr 1/1 zwischen den Reagentien. Dennoch wurde beobachtet, dass es auch möglich ist das gewünschte Monoimin mit der Formel (V) unter Verwendung von Anilin/Diacylimin-Verhältnissen die grösser als 1/1, und bis zu



2/1 und darüber sind, betrieben bei Temperaturbedingungen im Bereich von 0 bis 40°C und für Zeiten von bis zu 5 Stunden, während dies nicht vorkommt, wenn nicht-substituiertes Anilin verwendet wird. Die im allgemeinen bevorzugten Bedingungen bei der Durchführung der Synthese sind Anilin/Diacylimin molare Verhältnisse von 1.05 bis 1.30, Temperaturbereiche von 0 bis 40°C, Reaktionszeiten von 1 bis 24 Stunden, besonders bevorzugt von 1 bis 8 Stunden, in Alkohol als Lösungsmittel (vorzugsweise Methanol oder Ethanol) und in der Anwesenheit von Carbonsäure in einem molaren Verhältnis im Bereich von 0.1 bis 0.5 bezüglich des Diacylpyridins. Die Verbindung der Formel (V) wird anschliessend abgetrennt und gereinigt unter Anwendung der normalen Methoden der organischen Chemie, die für diesen Zweck geeignet sind.

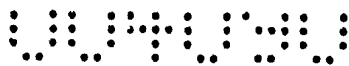
Die Verbindung der Formel (V) ist im Gegensatz dazu eine Zwischenstufe in der Herstellung der obigen Metallkomplexe der Formel (VI), in denen sie in einer zu dem Metall M koordinierten Form anwesend ist.

Nach der vorliegenden Erfindung kann der Komplex der Formel (VI) hergestellt werden mittels eines einfachen und geeigneten Prozesses enthaltend Kontakt und Reaktion, vorzugsweise in der Anwesenheit einer inerten Flüssigkeit, um die molekulare Migration zu vereinfachen, des obigen IAP Liganden der Formel (V) mit einem Salz des ausgewählten Metalls M. Beispielsweise ist es möglich von einem Chlorid des Metalls M gelöst in einem Alkohol zu starten, wie Butanol oder einen polaren Ether wie Tetrahydrofuran (THF) durch Addition einer stöchiometrischen Menge des vorgewählten Liganden und Trennung des gebildeten Komplexes nach einer normalen im Fachbereich bekannten Methode, wie beispielsweise Kristallisation oder Fällung mittels eines Nicht-Lösungsmittels gefolgt durch eine Trennung durch Filtration oder Dekatieren. Dank der grossen Affinität der Verbindung der Formel (V) für die Bildung von Komplexen mit Übergangsmetallen und Lanthaniden wird der gewünschte Komplex der Formel (VI) schnell und mit im wesentlichen quantitativen Ausbeuten schon unter milden Temperaturbedingungen gebildet. Das folgende Reaktionsschema kann angewendet werden:



worin die verschiedenen Symbole die gleiche Bedeutung haben wie oben definiert für Formel (VI).

Das Salz $M(X)_n$ kann jedes geeignete Salz des Metalls M oder falls gewünscht, eine Mischung von Salzen sein, auch von verschiedenen Metallen, wenn eine Mischung von Komplexen mit der Formel (VI) von verschiedenen Metallen gewünscht ist. Die interessantesten Resultate wurden erhalten mit Salzen der Metalle der Gruppen 8 und 9 des Periodensystems der Elemente. Typische Salze geeignet für den Zweck sind Halogenide, insbesondere Chlo-



ride und Bromide, Alkoholate, Carboxylate, Acetylacetonate, Malonate und analoge organische Salze. Anorganische Salze indessen, wie Carbonate und Bicarbonate etc. sind auch geeignet für den Zweck unter der Voraussetzung, dass sie fähig sind, nach dem was bekannt ist in der anorganischen Chemie zu interagieren mit der Verbindung (IAP) in der Reaktionsumgebung, um einen Koordinationskomplex zu bilden. Salze, in denen M und X solche wie oben spezifiziert sind, in der allgemeinen und in der bevorzugten Form, in Bezug auf den Komplex der Formel (VI) sind besonders geeignet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung.

Diese Komplexe mit der Formel (VI) indessen können auch erhalten werden durch Abänderung eines schon bestehenden anderen Komplexes mit der Formel (VI) beispielsweise mittels Austausch eines Liganden anionischer Natur mit einem anderen. Von besonderem Interesse für die vorliegende Erfindung ist die Methode für die Zubereitung von Komplexen mit der Formel (VI), in denen mindestens ein X und vorzugsweise zwei Xs Alkylgruppen mit 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, beginnend von den entsprechenden Komplexen mit der Formel (VI) worin X beispielsweise Chlorid, Alkoxid, Amid oder Carboxylat ist, durch Alkylierung mit einer geeigneten Alkylierungsverbindung ausgewählt ist aus den bekannten Verbindungen geeignet für diesen Zweck, beispielsweise ein Magnesiumalkyl, ein Magnesiumalkylhalogenid, ein Aluminiumalkyl oder ein Aluminiumalkylhalogenid.

Diese Herstellungsmethode, wie auch die vorhergehende, kann in gewissen Fällen auch in situ direkt in der für das Polymerisationsverfahren bestimmten Umgebung verwendet werden, von dem der Komplex mit der Formel (VI) eine Komponente des katalytischen Systems ist. Diese Möglichkeit bildet weitere bevorzugte Aspekte der vorliegenden Erfindung, wie im Detail nachfolgend beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein katalytisches System für die (Co)polymerisation von α -Olefinen enthaltend mindestens die folgenden zwei Komponenten als solche oder kombiniert miteinander:

(A) Ein Komplex eines Metalls M ausgewählt von den Übergangsmetallen und den Lanthaniden, vorzugsweise ausgewählt von Metallen der Gruppen 8 und 9 des Periodensystems der Elemente, insbesondere Fe, Co, Ru, Ir und Rh, definiert durch die vorhergehende Formel (VI);

(B) Ein Co-Katalysator bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung eines Elementes M', unterschiedlich von Kohlenstoff, ausgewählt aus den Elementen der Gruppen 2, 12, 13 oder 14 des Periodensystems wie oben definiert.

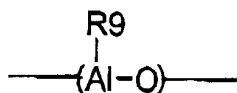
Insbesondere ist gemäss der vorliegenden Erfindung besagtes Element



M' ausgewählt aus der Gruppe von Bor, Aluminium, Zink, Magnesium, Gallium und Zinn, besonders bevorzugt Bor und Aluminium.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Komponente (B) ein organo-oxygeniertes Derivat von Aluminium, Gallium oder Zinn. Dies kann definiert werden als eine organische Verbindung von M', in der die letztere an mindestens ein Sauerstoffatom und an mindestens eine organische Gruppe bestehend aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, gebunden ist.

Nach diesem Aspekt der Erfindung ist die Komponente (B) besonders bevorzugt ein Aluminoxan. Wie bekannt ist, sind Aluminoxane Verbindungen enthaltend Al-O-Al-Bindungen mit einem variierenden O/Al Verhältnis erhältlich nach einer bekannten Reaktion unter kontrollierten Bedingungen eines Aluminiumalkyls oder Aluminiumalkylhalogenids mit Wasser oder anderen Verbindungen enthaltend vorbestimmte Mengen von verfügbarem Wasser, wie beispielsweise im Fall der Reaktion von Aluminiumtrimethyl mit Aluminiumsulfathexahydrat, Kupfersulfatpentahydrat oder Eisensulfatpentahydrat. Aluminoxane, die vorzugsweise für die Bildung eines Polymerisationskatalysators der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind cyclische und/oder lineare, oligo- oder polymerische Verbindungen und gekennzeichnet durch die Anwesenheit von repetitiven Einheiten mit der folgenden Formel



in der R₉ eine C₁ bis C₆ Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl ist.

Jedes Aluminoxanmolekül enthält vorzugsweise 4 bis 70 repetitive Einheiten, die nicht notwendigerweise alle die gleichen sind, aber verschiedene R₉ Gruppen enthalten können.

Diese Aluminoxane und insbesondere Methylaluminoxan sind Verbindungen, die mit bekannten organometallischen chemischen Verfahren erhalten werden können, beispielsweise durch die Addition von Aluminiumtrimethyl zu einer Suspension in Hexan von Aluminiumsulfathydrat.

Wenn die Aluminoxane für die Bildung eines Polymerisationskatalysators nach der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden sie mit einem Komplex der Formel (VI) in solchen Verhältnissen in Kontakt gebracht, dass das atomare Verhältnis zwischen Al und dem Übergangsmetall M innerhalb eines Bereichs von 10 bis 10,000 und vorzugsweise von 100 bis 5,000 ist. Die Sequenz mit welcher Komponente (A) und das Aluminoxan (B) miteinander in Kontakt gebracht werden, ist nicht besonders entscheidend.

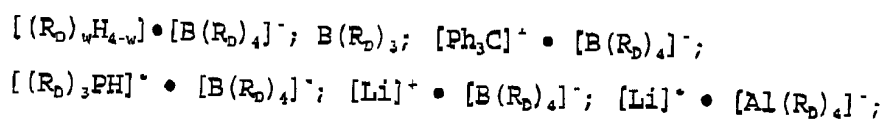
Zusätzlich zu den obigen bevorzugten Aluminoxanen enthält die Definition der Komponente (B) ausserdem Galloxane (in denen in den vorhergehenden Formeln Gallium anstelle von Aluminium steht) und Stannoxane, deren



Verwendung als Co-Katalysator für die Polymerisation von Olefinen in der Anwesenheit von Metallocen-Komplexen bekannt ist, beispielsweise aus dem US Patent 5,128,295 und US 5,258,475.

Nach einem anderen bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist besagter Katalysator erhältlich durch in Kontakt bringen der Komponente A bestehend aus mindestens einem Komplex der Formel (VI) mit der Komponente (B) bestehend aus mindestens einer Verbindung oder einer Mischung von organometallischen Verbindungen von M', die fähig sind, mit dem Komplex der Formel (VI) zu reagieren, Extrahieren von diesem eine σ -gebundene Gruppe X wie oben definiert, um auf der einen Seite mindestens eine neutrale Verbindung zu bilden und auf der anderen Seite eine ionische Verbindung, bestehend aus einem Kation, enthaltend das Metall M koordiniert zu dem Liganden IAP und einem organischen nicht koordinierenden Anion enthaltend das Metall M', dessen negative Ladung auf einer multizentrischen Struktur delokalisiert ist.

Komponenten (B) sind als Ionisierungssysteme des obigen Typs vorzugsweise ausgewählt von den voluminösen organischen Verbindungen von Aluminium und insbesondere von Bor, wie beispielsweise, die durch die nachfolgende allgemeine Formel dargestellt:



worin jedes Deponens „w“ eine ganzzahlige Variable ist, der von 0 bis 3 geht, jede R_c Gruppe unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und jede R_b Gruppe unabhängig voneinander einen Arylrest, der teilweise oder, vorzugsweise, vollständig fluoriert ist, mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt.

Besagte Verbindungen werden im allgemeinen in solchen Mengen verwendet, dass das Verhältnis zwischen dem Atom M' in der Komponente (B) und dem Atom M im Komplex der Formel (VI) innerhalb des Bereichs von 0.1 bis 15, vorzugsweise von 0.5 bis 10 und besonders bevorzugt von 1 bis 6 ist.

Komponente (B) kann aus einer einzelnen Verbindung bestehen, normalerweise eine ionische Verbindung oder insbesondere, wenn kein X in der Verbindung der Formel (VI) ein Alkyl ist, eine Kombination dieser Verbindung mit einem Alkylierungsmittel wie MAO oder vorzugsweise mit einem Aluminiumtrialkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylrest wie beispielsweise AlMe₃, AlEt₃, Al(iBu)₃, nach dem was oben spezifiziert wurde.

Im allgemeinen wird die Bildung des Ionen artige katalytischen Systems in Übereinstimmung mit diesem letzteren Aspekt der vorliegenden



Erfindung vorzugsweise in einem inerten flüssiges Medium durchgeführt, besonders bevorzugt in einem Kohlenwasserstoff. Die Auswahl der Komponenten (A) und (B), die vorzugsweise miteinander kombiniert werden, wie auch die speziell verwendete Methode, können abhängig von der molekularen Struktur und den benötigten Resultaten variieren nach dem was analog in der spezifischen Literatur, die dem Fachmann für andere Übergangsmetallkomplexe mit Iminliganden zur Verfügung stehen, beispielsweise von L.K. Johnson et al. in der Publikation „Journal of the American chemical Society, Vol. 117 (1995), Seiten 6414-6415 und von G. Van Koten und K. Vrieze in „Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 21, Seite 151“.

Beispiele dieser Methoden sind qualitativ in der Liste schematisiert, die nachfolgend zur Verfügung gestellt wird, die allerdings den gesamten Umfang der vorliegenden Erfindung nicht limitiert.

(m₁) durch Kontakt eines Komplexes mit der vorgehenden allgemeinen Formel (VI), in der mindestens ein Ligand X ein Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, mit einer ionischen Verbindung, deren Kation fähig ist, mit einem der genannten Substituenten zu reagieren, um eine neutrale Verbindung zu bilden, und deren Anion voluminös, nicht koordinieren und fähig ist, die negative Ladung zu delokalisieren;

(m₂) durch Reaktion eines Komplexes mit der vorgehenden Formel (VI) mit einem Alkylierungsmittel, vorzugsweise einem Aluminiumtrialkyl verwendet in molarem Überschuss von 10/1 bis 300/1, gefolgt durch die Reaktion mit einer starken Lewissäure, wie beispielsweise Tris(pentafluorphenyl)bor in einer mehr oder weniger stöchiometrischen Menge oder in einem leichten Überschuss in Bezug auf das Metall M;

(m₃) durch Kontakt und Reaktion eines Komplexes mit der vorgehenden Formel (VI) mit einem molaren Überschuss von 10/1 bis 1000/1, vorzugsweise von 100/1 bis 500/1 eines Aluminiumtrialkyls oder eines Alkylaluminiumhalogenids dargestellt durch die Formel AlR''''_mZ_{3-m} , worin: R'''' eine lineare oder verzweigte C₁ bis C₈ Alkylgruppe oder eine Mischungen dieser ist,

Z ein Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom ist und „m“ eine dezimale Nummer im Bereich von 1 bis 3 ist;

gefolgt durch die Addition zu der so erhaltenen Zusammensetzung von mindestens einer ionischen Verbindung von dem oben beschriebenen Typ in solchen Mengen, dass das Verhältnis zwischen B oder Al in der ionischen Verbindung und dem Atom M in dem Komplex der Formel (V) innerhalb des Bereichs von 0.1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 6 ist.

Beispiele der Ionisierung ionischer Verbindungen oder der multikomponenten reaktiven Systeme, die fähig sind, die ionischen katalytischen Systeme durch Reaktion mit einem Komplex der Formel (VI) nach der vorlie-



genden Erfindung herzustellen sind, auch mit Bezug auf die Bildung von ionischen Metallocenkomplexen, in den folgenden Publikationen beschrieben, deren Inhalt durch Einfügen per Referenz eingefügt wird:

I. W. Beck et al., Chemical Reviews, Vol. 88 (1988), Seiten 1405-1421;

II. S.H. Stares, Chemical Reviews, Vol. 93 (1993), Seiten 927-942;

III. Publierte europäische Patentanmeldungen Nr. EP-A 277.003, EP-A 495,375, EP-A 520,732, EP-A 427,697, EP-A 421,659, EP-A 418,044;

IV. Publierte internationale Patentanmeldungen Nr.: WO 92/00333, WO 92/05208.

Es wurde gefunden, dass das Verhalten und die Reaktivität dieser ionischen Aktivatorsysteme für Komplexe der Formel (VI) im wesentlichen gleich zu denen die im Falle der Metallocen-Komplexe von Ti und Zr, die als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Die spezifischen Charakteristiken der katalytischen Systeme gemäss der vorliegenden Erfindung sollten deshalb angesehen werden als im wesentlichen durch die Anwesenheit der Komplexe der Formel (VI) oder der Produkte, die davon abstammen während der Bildung des aktivierten katalytischen Systems.

Auch im Umfang der vorliegenden Erfindung sind diejenigen katalytischen Systeme enthaltend zwei oder mehr miteinander gemischte Komplexe der Formel (VI). Katalysatoren der vorliegenden Erfindung basierend auf Mischungen von Komplexen mit unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten können vorteilhafterweise in Polymerisationen verwendet werden, wenn eine breitere Molekulargewichtsverteilung der so hergestellten Polyolefine gewünscht ist.

Nach einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung, um feste Komponenten für die Bildung von Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen herzustellen, können die obigen Komplexe auch auf inerte Feststoffe aufgebracht werden, vorzugsweise bestehend aus Oxiden von Si und/oder Al, wie beispielsweise Silica, Alumina oder Silicoaluminate. Für die Aufbringung der besagten Katalysatoren können die bekannten Aufbringungstechniken verwendet werden, normalerweise umfassend Kontakt in einem geeigneten inerten flüssigen Medium zwischen dem Träger, gegebenenfalls aktiviert durch Erwärmen auf Temperaturen oberhalb 200°C, und einer oder beiden der Komponenten (A) und (B) des katalytischen Systems der vorliegenden Erfindung. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es nicht notwendig, dass beide Komponenten aufgebracht werden, da es auch möglich ist, dass nur der Komplex der Formel (VI) oder die organische Verbindung von B, Al, Ga oder Sn wie oben definiert auf der Oberfläche des Trägers anwesend ist.



Im letzteren Fall wird die Komponente, die nicht auf der Oberfläche angewandt ist später mit der aufgetragenen Komponente in Kontakt gebracht, zum Zeitpunkt der Bildung des Katalysators aktiv für die Polymerisation.

Auch im Umfang der vorliegenden Erfindung sind Komplexe und katalytische Systeme basierend auf diesen, die aufgebracht worden sind auf einem Feststoff mittels Funktionalisierung des letzteren und Bildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Feststoff und einem Komplex beinhaltet in der vorherigen Formel (VI).

Ein oder mehrere andere Additive oder Komponenten können gegebenenfalls zu dem katalytischen System nach der vorliegenden Erfindung zugegeben werden, wie auch die zwei Komponenten (A) und (B), um es befriedigend spezifischen Erfordernissen anzupassen. Die so erhaltenen katalytischen Systeme sollten als im Umfang der vorliegenden Erfindung betrachtet werden. Additive oder Komponenten, die in die Herstellung und/oder Bildung der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung eingebracht werden können, sind inerte Lösungsmittel wie beispielsweise aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische und aromatische Ether, schwache Koordinierungszusätze (Lewisbasen) ausgewählt beispielsweise von nicht-polymerisierbaren Olefinen und sterisch gehinderten oder elektronenarmen Ethern, halogenierten Agentien, wie Siliconhalogenide, halogenierte Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise chlorierte und ähnliche.

Komponenten (A) und (B) bilden den Katalysator der vorliegenden Erfindung durch gegenseitigen Kontakt, vorzugsweise bei Temperaturen, die von 20 bis 60°C gehen und für Zeiten variierend von 10 Sekunden bis 10 Stunden, besonders bevorzugt von 30 Sekunden zu 5 Stunden.

Wie oben erwähnt ist das katalytische System der vorliegenden Erfindung in seinem allgemeinsten Sinn geeignet jeden (Co)polymerisationsprozess von α -Olefinen zu bewirken, der wiederum einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist. Dies kann mit befriedigenden Resultaten mit jeder Kombination von Bedingungen durchgeführt werden, die normalerweise in Polymerisationsverfahren von α -Olefinen verwendet werden, dank der spezifischen Aktivität und der langen Lebenszeit des verwendeten katalytischen Systems.

Das katalytische System nach der vorliegenden Erfindung kann mit exzellenten Resultaten im wesentlichen bei allen bekannten (Co)polymerisationsverfahren von α -Olefinen verwendet werden, entweder kontinuierlich oder Batch-weise, in einem oder mehreren Schritten, wie beispielsweise Verfahren bei niederen (0.1-1.0 MPa), mittleren (1.0-10 MPa) oder hohen (10-150 MPa) Drücken, bei Temperaturen die von 20°C bis 250°C gehen, gegebenenfalls in der Anwesenheit eines inerten Verdünnungs-



mittels. Wasserstoff kann geeigneterweise als Molekulargewichtsregulator verwendet werden.

Diese Verfahren können in einer Lösung oder Suspension in einem flüssigen Verdünnungsmittel ausgeführt werden, das normalerweise aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoff mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen besteht, das aber auch aus einem Monomer bestehen kann, wie beispielsweise in dem bekannten Copolymerisationsverfahren von Ethylen und Propylen in flüssigem Propylen. Die Menge des Katalysators, die in die Polymerisationsmischung eingefügt wird, ist vorzugsweise so ausgewählt, dass die Konzentration des Übergangsmetalls M von 10^{-4} bis 10^{-8} mol/Liter geht.

Alternativ kann die Polymerisation in der Gasphase ausgeführt werden, beispielsweise in einem Flüssigbettreaktor, normalerweise bei Drücken, die von 0.5 bis 5 MPa gehen und Temperaturen, die von 50 bis 150°C gehen.

Nach einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das katalytische System für die (Co)polymerisation von α -Olefinen separat hergestellt (vorher gebildet) durch Kontakt der Komponenten (A) und (B), und wird anschliessend in die Polymerisationsumgebung eingefügt. Das katalytische System kann erst in den Polymerisationsreaktor geladen werden, gefolgt von der Reagensmischung enthaltend das Olefin oder Mischung von Olefinen, die polymerisiert werden sollen, oder das vorher gebildete katalytische System kann in den Reaktor geladen werden, der schon die Reagensmischung enthält, oder schliesslich kann die Reagensmischung und das katalytische System gleichzeitig in den Reaktor gegeben werden.

Nach einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird der Katalysator „in situ“ gebildet, beispielsweise durch Einführen der Komponenten (A) und (B) getrennt voneinander in den Polymerisationsreaktor, enthaltend die vorgewählten olefinischen Monomere und mögliche nicht-olefinische Comonomere. Die Verwendung dieser letzteren Bildungstechnik des katalytischen Systems sollte geeignet durch den Fachmann evaluiert werden, um sicherzustellen, dass die gleichzeitige Anwesenheit von gewissen Komponenten, die reaktiv zueinander sind, nicht zu Resultaten führt, die von den erwarteten abweichen.

Beispielsweise ist die in situ Herstellungstechnik geeignet, wenn Komponente (A) ein vorgeformter Komplex der Formel (VI) und Komponente (B) eine organooxygenierte Verbindung eines Metalls der Gruppe 13, insbesondere Aluminoxane, ist. Gleich bequem, bezüglich Geschwindigkeit und Einfachheit der Herstellung des katalytischen Systems ist die Verwendung der in situ Technik bei der Mischung, entweder gleichzeitig oder vorzugsweise in zwei nacheinanderfolgenden Schritten in der gleichen Reaktionsumgebung des



IAP Liganden der Formel (V), einem geeigneten Salz des Metalls $M(X)_n$ und Aluminoxan in den relativen oben spezifizierten Mengen. Der Kontakt und die Reaktion zwischen einem IAP Liganden, einem Salz des Metalls M und einem Aluminiumalkyl oder einem anderen Alkylierungsmittel gefolgt durch die Zugabe einer nicht-koordinierenden ionisierenden Verbindung, beispielsweise die in situ Herstellung eines ionischen katalytischen Systems gemäss der vorliegenden Erfindung, nach einer der Methoden, die oben durch „m₂“ und „m₃“ definiert wurden, stellten sich in gewissen Fällen als weniger bevorzugt bezüglich der katalytischen Aktivität heraus. In diesem Fall ist es bevorzugt die Komplexe der Formel (VI) vorher zu bilden, die nachfolgend für die gegebenenfalls in situ Herstellung durch Reaktion mit einem Aluminiumalkyl (oder einem anderen Alkylierungsmittel) und einer ionisierenden Verbindung verwendet wird.

Die Katalysatoren gemäss der vorliegenden Erfindung können mit exzellenten Resultaten in der Polymerisation von Ethylen verwendet werden, um lineare Polyethylene zu geben und in der Copolymerisation von Ethylen mit Propylen oder höheren α -Olefinen, vorzugsweise mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, um Copolymere zu geben mit unterschiedlichen Charakteristiken abhängig von den spezifischen Polymerisationsbedingungen und den Mengen und Strukturen des α -Olefins. Beispielsweise lineare Polyethylene können erhalten werden mit einer Dichte die von 0.880 bis 0.940 geht und mit einem Molekulargewichten, die von 10,000 bis 2,000,000 gehen. Die α -Olefine, die vorzugsweise als Comonomer von Ethylen verwendet werden in der Herstellung von nieder oder mittel dichtem linearem Polyethylen (bekannt unter den Abkürzungen ULDPE, VLDPE und LLDPE abhängig von der Dichte), sind 1-Buten, 1-Hexen und 1-Okten.

Der Katalysator der vorliegenden Erfindung kann auch geeignet in Copolymerisationsverfahren von Ethylen und Propylen verwendet werden, um gesättigte elastomere vulkanisierbare Copolymere zu geben mittels Peroxiden, und sind sehr beständig gegen Alterung und Abbau, oder in der Terpolymerisation von Ethylen, Propylen und einem nicht-konjugierten Dien mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, um vulkanisierbare Gummis des EPDM Typs zu erhalten. In diesem Fall dieser letzteren Verfahren wurde gefunden, dass die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung die Herstellung von Polymeren erlauben, die einen hohen Dien-Gehalt und ein durchschnittliches Molekulargewicht unter den Polymerisationsbedingungen haben.

Nach einem bestimmten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das obige (Co)polymerisationsverfahren auch geeignet für die Copolymerisation von α -Olefinen und insbesondere Ethylen mit nicht Kohlenwasserstoff polymerisierbaren ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Estern von Acrylsäu-



re und Methacrylsäure.

Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung können auch in Homo- und Copolymerisationsverfahren von α -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen verwendet werden, gemäss bekannten Techniken, um mit exzellenten Ausbeuten ataktische, isotaktische oder syndiotaktische Polymere zu erhalten, abhängig von der Natur des Komplexes mit der Formel (VI) und dem Typ des Monomers. α -Olefine geeignet für den Zweck sind diese mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls auch enthaltend Halogene oder aromatische Kerne wie beispielsweise Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Decen und Styrol.

Die vorliegende Erfindung wird weiter durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, die allerdings nur für illustrative Zwecke vorgesehen sind und nicht den gesamten Umfang der Erfindung limitieren.

BEISPIELE:

Die in den folgenden Beispielen angewandten Analyseverfahren und Charakterisierungsmethoden werden unten aufgelistet und kurz beschrieben.

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden mittels eines magnetischen Kernresonanzspektrometers Mod. Bruker MSL-300 aufgenommen, wobei für jede Probe CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die Messung der Molekulargewichte der olefinischen Polymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) durchgeführt. Die Analysen der Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol (stabilisiert mit Santonox) bei 135°C mit einem WATERS 150-CV Chromatographen ausgeführt, wobei ein Waters Differentialrefraktometer als Detektor verwendet wurde.

Die chromatographische Trennung wurde mit einem Satz μ -Styragel HT Säulen (Waters) erhalten, wovon drei Porengrössen von 10^3 , 10^4 respektive 10^5 Å aufwiesen und zwei Porengrössen von 10^6 Å, wobei sich für das Elutionsmittel eine Flussrate von 1 ml/min einstellte.

Die Daten wurden mittels Maxima 620 Software Version 3.30 (Millipore) erhalten und ausgewertet; die Berechnung von Zahl (M_n) und Gewicht (M_w) durchschnittliches Molekulargewicht wurde durch eine universale Eichung durchgeführt, wobei für die Eichung Polystyrolstandards mit Molekulargewichten im Bereich von 6,500,000-2,000 ausgewählt wurden.

Die Bestimmung der Struktur der neuen Komplexe gemäss der vorliegenden Erfindung mittels Röntgenstrahlung wurde in einem Siemens AED Diffraktometer ausgeführt.

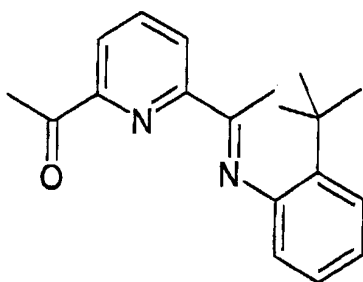
Während der in den Beispielen beschriebenen Herstellungen wurden die folgenden kommerziellen Reagentien verwendet:

2,6-Diacetylpyridin

FLUKA

2,6-Di-isopropylanilin

ALDRICH



(VIII)

Dasselbe Verfahren wie in Beispiel 1 wird angewandt, wobei aber 3.43 g 2-tert-Butylanilin (0.023 mol) statt 2.10 ml Anilin verwendet werden.

Man erhält 2.83 g eines hellgelben Feststoffes (Schmelzpunkt = 166-167°C), welcher aufgrund der folgenden Charakterisierung dem gewünschten Produkt entspricht:

Elementaranalyse

Elemente

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$ (MW = 294.40)

C%	H%	N%
77.5	7.53	9.52

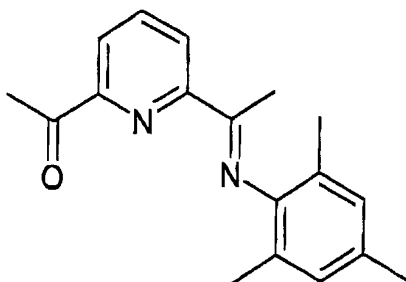
Experimentell

78.0	7.60	9.65
------	------	------

IR Spektrum: es erscheinen zwei Banden von gleicher Intensität mit dem Zentrum bei 1694.5 cm^{-1} und 1644.5 cm^{-1} , welche $\nu_{C=O}$ beziehungsweise $\nu_{C=N}$ zugeschrieben werden.

$^1\text{H-NMR}$ (δ Verschiebung relativ zu TMS): 1.39 (s, 9H); 2.41 (s, 3H); 2.80 (s, 3H); 6.54 (dd, 1H); 7.24 (m, 2H); 7.43 (dd, 1H); 7.95 (t, 1H); 8.13 (d, 1H); 8.50 (d, 1H).

BEISPIEL 5: Herstellung von 1-{6-[(2,4,6-Trimethylphenyl)ethanimidoyl]-2-pyridinyl}-1-ethanon (IX)



(IX)

0.937 g 2,6-Diacetylpyridin (5.70 mmol) werden in einem 9 ml Methanol enthaltenden 50 ml Kolben gelöst. 0.80 ml Mesitylanilin (5.70 mmol) und zwei Tropfen Ameisensäure werden darauf hinzugefügt, und die Mischung wird zur Reaktion bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 16 Stunden wird der kristalline Feststoff, welcher sich in der Zwischenzeit gebildet hat, filtriert und mit Methanol gewaschen.

Man erhält 1.2 g eines hellgelben Feststoffes (Schmelzpunkt = 117°C), welcher sich aufgrund der folgenden Charakterisierung als aus dem ge-

wünschten Produkt bestehend herausstellt:

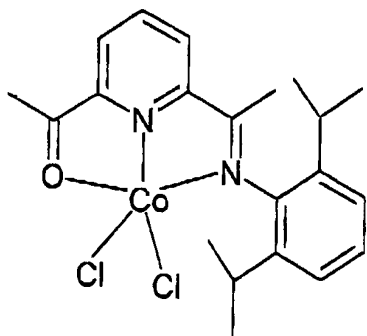
Elementaranalyse

Elemente	C%	H%	N%
Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O$ (MW = 280)	77.25	7.2	10.0
Experimentell	77.1	7.2	9.9

IR Spektrum: es erscheinen zwei Banden von gleicher Intensität mit dem Zentrum bei 1698 cm^{-1} und 1636.8 cm^{-1} , welche $\nu_{C=O}$ beziehungsweise $\nu_{C=N}$ zugeschrieben werden.

$^1\text{H-NMR}$ (δ Verschiebung relativ zu TMS): 2.0 (s, 6H); 2.23 (s, 3H); 2.30 (s, 3H); 2.79 (s, 3H); 6.90 (s, 2H); 7.93 (t, 1H); 8.12 (d, 1H); 8.56 (d, 1H).

BEISPIEL 6: Synthese des Komplexes {1-{6-[2,6-Diisopropylphenyl]ethanimidoyl}-2-pyridinyl}-1-ethanon}-cobalto-dichlorid (Struktur schematisiert in (X))



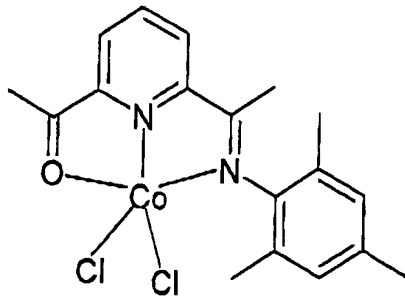
(X)

5 ml n-Butanol, 0.16 g 2,6-Acetylmono(2,6-Diisopropylanilin)pyridin (0.5 mmol), welches wie im vorangegangenen Beispiel 2 beschrieben hergestellt wurde, und 0.24 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) werden in einem 50 ml Kolben geladen. Die Mischung wird während 10 Minuten bei Rückflusstemperatur erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein grüner Feststoff aus, welcher filtriert und mit n-Butanol gewaschen wird. Man erhält 0.28 g des gewünschten Komplexes.

Elementaranalyse

Elemente	C%	H%	N%
Berechnet für $C_{21}H_{25}N_2OCl_2Co$ (MW=452.3)	55.76	5.75	6.19
Experimentell	55.9	5.85	6.16

BEISPIEL 7: Synthese des Komplexes {1-{6-[2,4,6-Trimethylphenyl]ethanimidoyl}-2-pyridinyl}-1-ethanon}-cobaltdi-chlorid (Struktur schematisiert in (XI))



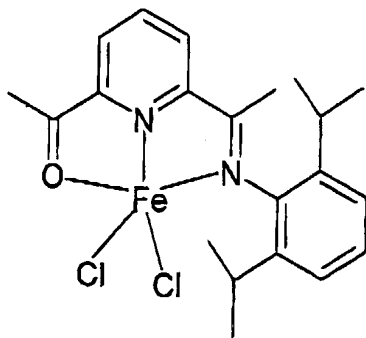
(XI)

0.35 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.4 mmol) gelöst in 30 ml n-Butanol werden in einem 50 ml Kolben geladen. 0.48 g 1-{6-[2,4,6-Trimethylphenyl]ethanimidoyl}-2-pyridinyl}-1-ethan-on (1.7 mmol) werden hinzugefügt. Bei Raumtemperatur belassen fallen grüne Kristalle aus, welche durch Filtration abgetrennt werden und zuerst mit n-Butanol, dann mit Ethylether gewaschen werden. Man erhält schliesslich 0.40 g eines kristallinen Feststoffes bestehend aus dem gewünschten Komplex.

Elementaranalyse

Elemente	C%	H%	N%
Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OCl}_2\text{Co}$ MW=409.9)	52.69	4.87	6.83
Experimentell	52.6	5.20	6.60

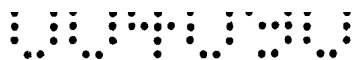
BEISPIEL 8: Synthese des Komplexes {1-{6-[2,6-Diisopropyl phenyl]ethanimidoyl}-2-pyridinyl}-1-ethanon}-eisendichlorid (Struktur schematisiert in (XII))



(XII)

25 ml wasserfreies THF, 0.58 g wasserfreies FeCl_2 und 1.47 g 2,6-Acetylmono(2,6-diisopropylanilin)pyridin (4.5 mmol), welches wie in Beispiel 2 oben beschrieben hergestellt wurde, werden unter einem Argonstrom in einem Glas-Reagenzröhrchen geladen, welches mit einem Magnetrührer ausgestattet ist.

Die Mischung wird zur Reaktion bei Raumtemperatur während 24 Stunden stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und ein blauer kristalliner Feststoff wird gewonnen, welcher sich als der ge-



wünschte Komplex erweist.

Elementaranalyse

Elemente	C%	H%	N%
Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2OCl_2Fe$ (MW = 449)	56.14	5.79	6.24
Experimentell	55.7	5.77	6.09

BEISPIEL 9 (vergleichend): Polymerisation von Ethylen

0.05 mmol des Komplexes [2,6-Diacetylpyridin-bis(2,6-Diisopropylphenylimin)] Cobaltdichlorid (hergestellt wie beschrieben in Beispiel 7 der internationalen Patentanmeldung WO 98/27124, oben erwähnt) gelöst in 150 ml wasserfreiem Toluol, gefolgt von 2.5 ml MAO (1.57 M Lösung in Toluol) (Verhältnis Al/Co = 80), werden (nachdem die Vakuum-Stickstoff-Operation mindestens dreimal während eines Zeitraumes von zwei Stunden und unter statischen Vakuum-Bedingungen durchgeführt worden ist) in einem 300 ml Volumen Buchi Glas-Autoklaven geladen, welcher mit einem Propeller-Rührer, einem Ventil für den Gaseinlass, einem Thermoelementmantel und einem Ventil zur Zugabe der Lösungen, welche die Komponenten des katalytischen Systems enthalten, ausgestattet ist. An diesem Punkt wird mit Rühren begonnen und der Autoklav wird mit Ethylen bei 0.7 MPa unter Druck gesetzt, wobei der Druck während der ganzen Zeit des Testes konstant gehalten wird. Die Temperatur steigt nach 30 Minuten von den anfänglichen 25°C auf 54°C an. In diesem Stadium wird der Druck im Autoklaven herabgesetzt und die Polymerisation durch Zugabe von 20 ml Methanol gestoppt. Das Polymer wird durch Ausfällen in 600 ml mit HCl angesäuertem Methanol gewonnen, filtriert und unter Vakuum bei 50°C während ungefähr 8 Stunden getrocknet.

Man erhält schliesslich 16.5 g Polyethylen, welches die folgenden mittels GPC gemessenen Eigenschaften hat: $M_n=3580$, $M_w=11,453$, $M_w/M_n=3.2$.

BEISPIEL 10 (vergleichend)

Dasselbe Verfahren wird angewandt und dieselben Reagentien werden verwendet wie in Beispiel 9 oben, mit dem einzigen Unterschied, dass 0.025 mmol des Komplexes [2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)] Cobaltdichlorid und 0.8 ml einer MAO Lösung (Al/Co = 50) geladen werden. Während der Polymerisation steigt die Temperatur nach 30 Minuten von den anfänglichen 29°C auf 50°C an.

Man erhält schliesslich 13.2 g Polyethylen (Aktivität 528 $g_{PE}/mmol_{Co}$), welche die folgenden mittels GPC gemessenen Eigenschaften haben: $M_n=4317$, $M_w=13,019$, $M_w/M_n=3.01$.

BEISPIEL 11: Polymerisation von Ethylen

Dasselbe Verfahren wie in Beispiel 9 wird angewandt, mit dem einzigen Unterschied, dass 0.049 mmol des Komplexes {1-{6-[2,6-Diisopropylphenyl]

ethanimidoyl]-2-pyridinyl}-1-ethanon}Cobaltdichlorid und 2.5 ml einer MAO Lösung (Al/Co = 80) geladen werden. Die Temperatur steigt nach 30 Minuten von den anfänglichen 25°C auf 42°C an.

Man erhält schliesslich 10 g Polyethylen (Aktivität 150 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{mmol}_{\text{Co}}$), welche die folgenden mittels GPC gemessenen Eigenschaften haben: $M_z=1683$, $M_w=12,673$, $M_w/M_n=7.5$.

BEISPIEL 12

Dasselbe Verfahren wie in Beispiel 9 wird angewandt mit dem einzigen Unterschied, dass 0.025 mmol des Komplexes {1-{6-[2,6-Diisopropylphenyl]ethanimidoyl]-2-pyridinyl}-1-ethanon}Cobaltdichlorid (erhalten gemäss dem vorhergehenden Beispiel 5) und 0.8 ml einer MAO Lösung (Al/Co = 50) geladen werden. Während der Polymerisation steigt die Temperatur nach 30 Minuten von den anfänglichen 23°C auf 34°C an.

Man erhält 5.5 g Polyethylen (Aktivität 220 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{mmol}_{\text{Co}}$), welche die folgenden mittels GPC gemessenen Eigenschaften haben: $M_z=1862$, $M_w=15,033$, $M_w/M_n=8.1$.

Vergleicht man die oben beschriebenen Beispiele 11 und 12 mit den vergleichenden Beispielen 9 respektive 10, welche für den einschlägigsten Stand der Technik stehen, der aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/27124 besteht, wird ersichtlich, dass die Methode gemäss der vorliegenden Erfindung, die auf der Verwendung von Monoimin-Komplexen der Formel (VI) für die Polymerisierung von Ethylen basiert, die Produktion von Polymeren mit vergleichbaren Molekulargewichten und mit einer Polymerisationsaktivität erlaubt, welche, wenn auch tiefer, immer noch in derselben Grössenordnung ist. In Anbetracht der Tatsache, dass die Herstellung von Monoimin-Komplexen der Formel (VI) viel schneller und einfacher ist, als die Herstellung der entsprechenden Bisimin-Komplexen, kann abgeschätzt werden, dass der Polymerisationsprozess gemäss der vorliegenden Erfindung nicht nur originell und unerwartet ist, sondern auch vorteilhaft im Zusammenhang einer Gesamtauswertung der verschiedenen Elemente, aus welchen er sich zusammensetzt. Auch wenn auf der einen Seite die Aktivität der Komplexe der Formel (VI) tiefer, dennoch in jedem Fall bedeutsam ist, so wird dies in der Tat durch eine grössere Verfügbarkeit und Annehmlichkeit derselben Komplexe kompensiert mit dem Endresultat, dass der Prozess insgesamt besser geeignet ist.

BEISPIEL 13

Dasselbe Verfahren wie in Beispiel 9 wird angewandt mit dem einzigen Unterschied, dass 0.025 mmol des Komplexes {1-{6-[2,6-Diisopropylphenyl]ethanimidoyl]-2-pyridinyl}-1-ethanon}Eisendichlorid (erhalten gemäss dem vorhergehenden Beispiel 8) und 1.6 ml einer MAO Lösung (Al/Fe = 100)



4. Komplex der Formel (VI) nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin im Ligand (IAP) der Formel (V) R₁ und R₅ beide Methyl oder Ethyl sind oder mindestens einer von ihnen eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.
5. Komplex der Formel (VI) nach Anspruch 4, worin die R₁- und R₅-Gruppen beide Isopropyl-, *s*-Butyl-, *t*-Butyl, Cyclohexyl oder Benzyl sind.
6. Komplex der Formel (VI) nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der Ligand (X)₂ von anionischer Natur ausgewählt ist, aus der Gruppe von Halogeniden, insbesondere Chlorid und Bromid, Sulfaten und sauren Sulfaten, Alkyl- und Aryl-sulfongruppen, Phosphaten und Polyphosphaten, Alkyl- und Aryl-phosphongruppen, Hydrid, lineare, cyclische oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkylsilylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carboxylat- oder Dicarboxylatgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylamid- oder Alkylsilylamidgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen.
7. Katalytisches System für die (Co)polymerisation von α -Olefinen, enthaltend wenigstens die folgenden zwei Komponenten als solche oder kombiniert miteinander:
 - (A) einen Komplex der Formel (VI) eines Metalles M, ausgewählt aus der Gruppe von Übergangsmetallen und Lanthaniden, nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6;
 - (B) einem Co-Katalysator, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung eines Elementes M' das nicht Kohlenstoff ist, und ausgewählt aus den Elementen der Gruppen 2, 12, 13 oder 14 des Periodensystems ist.
8. Katalytisches System nach Anspruch 7, wobei das Element M' im Co-Katalysator (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Bor, Aluminium, Zink, Magnesium, Gallium und Zinn, insbesondere Bor und Aluminium.
9. Katalytisches System nach den Ansprüchen 7 oder 8, worin der Co-Katalysator (B) ein lineares oder cyclisches, polymeres Aluminoxan ist.
10. Katalytisches System nach dem vorangehenden Anspruch 9, worin das Atomverhältnis zwischen Aluminium im Aluminiumoxan, das den Co-Katalysator (B) bildet und dem Metall M im Komplex der Formel (VI) der die Komponente (A) bildet, im Bereich von 100 bis 5000 liegt.
11. Katalytisches System nach den vorangehenden Ansprüchen 7 oder 8, worin der Co-Katalysator (B) mindestens aus einer Verbindung oder einer Mischung von organometallischen Verbindungen von Bor besteht, die mit dem Komplex der Formel (VI) reagieren kann, durch Extrahieren davon eines σ -gebundenen Liganden X gemäss der obigen Definition aus dieser Verbindung,



um einerseits mindestens eine neutrale Verbindung und andererseits eine ionische Verbindung, bestehend aus einem Kation, enthaltend das Metall M koordiniert mit dem Liganden (IAP) und ein organisches nicht-koordinierendes Anion, enthaltend das Metall M', dessen negative Ladung auf einer multizentrischen Struktur delokolarisiert ist.

12. Katalytisches System nach dem vorangehenden Anspruch 11, worin das atomare Verhältnis zwischen dem Boratom in der Komponente (B) und dem Atom M im Komplex der Formel (VI) im Bereich von 0,5 bis 10 liegt.

13. Katalytisches System nach einem der vorangehenden Ansprüche 11 und 12, worin der Ligand X in der Verbindung (VI) nicht Alkyl ist und der Co-Katalysator (B) zusätzlich zur ionischen Verbindung des Metalls M' ein Alkylierungsmittel, bestehend aus einem Aluminiumalkyl oder einem Aluminiumalkylhalogenid mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylrest besteht.

14. Verfahren zum (Co)polymerisieren von α -Olefinen, entweder in einem kontinuierlichen oder in einem Batchverfahren in einem oder mehreren Schritten unter niedrigem (0,1 bis 1,0 MPa), mittlerem (1,0 bis 10 MPa) oder hohem (10 bis 150 MPa) Druck, bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 250°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein α -Olefin unter den obengenannten Bedingungen mit einem katalytischen System nach einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 13 in Berührung gebracht wird.

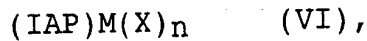
15. (Co)polymerisationsverfahren nach Anspruch 14, ausgeführt in Gegenwart einer inerten Flüssigkeit, bestehend aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei das α -Olefin 2 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält und das Metall M der Verbindung der Formel (VI) im katalytischen System eine Konzentration im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-4} mol/Liter aufweist.

16. (Co)polymerisationsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 14 oder 15, wobei das α -Olefin Ethylen oder eine Mischung von Ethylen mit einem anderen polymerisierbaren ungesättigten Monomeren ist.

17. (Co)polymerisationsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 14 bis 16, worin das katalytische System nach einem der vorangehenden Ansprüche 9 bis 10 ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Ein Komplex eines Metalls M mit der folgenden Formel (VI):



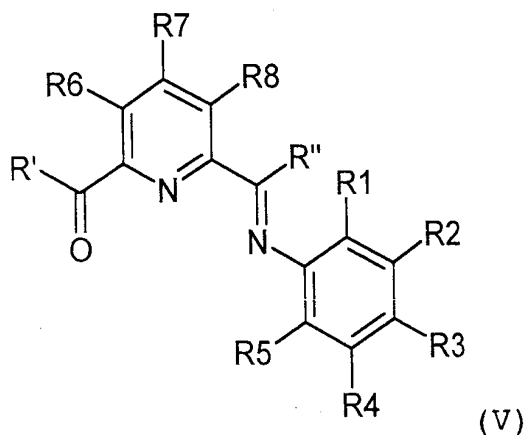
worin M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle der Gruppen 8 und 9 des Periodensystems, das sich in der Oxidationsstufe "s" +2 oder +3 befindet,

worin der Ligand $(X)_n$ ausgewählt ist, aus der Gruppe von Halogeniden, insbesondere Chlorid und Bromid, Sulfaten und sauren Sulfaten, Alkyl- und Aryl-sulfongruppen, Phosphaten und Polyphosphaten, Alkyl- und Aryl-phosphongruppen, Hydrid, lineare, cyclische oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkylsilylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Carboxylat- oder Dicarboxylatgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylamid- oder Alkylsilylamidgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen;

"n" für die Anzahl von Gruppen X ausreichend zur Neutralisierung der formalen "+s" Ladung des Metalls M steht und gleich "s" ist, wenn alle X-Gruppen monovalent sind; und

(IAP) für einen neutralen organischen Liganden steht;

dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand (IAP) aus einem Monoimin von 2,6-Diacetylpyridin der allgemeinen Formel V besteht:



NACHGEREICHT

worin R' und R" unabhängig voneinander Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und gegebenenfalls halogeniert ist, insbesondere für Methyl steht, jedes R_i (i = 1 bis 8) unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₅-Aryl steht, mit der Bedingung, dass mindestens eine der R₁ oder R₅-Gruppen, vorzugsweise beide, ein Kohlenwasserstoffrest ist.

2. Komplex der Formel (VI) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metal M aus der Gruppe der Metalle Fe, Co, Ru, Rh und Ir in der Oxidationsstufe "s" = +2 ausgewählt ist.

3. Komplex der Formel (VI) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Ligand (IAP) der Formel (V) R₁ und R₅ beide Methyl oder Ethyl sind oder mindestens einer von ihnen eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

4. Komplex der Formel (VI) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die R₁- und R₅- Gruppen beide Isopropyl-, s-Butyl, t-Butyl, Cyclohexyl oder Benzyl sind.

5. Katalytisches System für die (Co)polymerisation von α -Olefinen, enthaltend wenigstens die folgenden zwei Komponenten als solche oder kombiniert miteinander:

(A) einen Komplex der Formel (VI) eines Metalls M, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle der Gruppen 8 und 9 des Periodensystems, das sich in der Oxidationsstufe "s" +2 oder +3 befindet, nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 4;

(B) einem Co-Katalysator, bestehend aus mindestens einer organometallischen Verbindung eines Elementes M', ausgewählt aus der Gruppe Bor, Aluminium, Zink, Magnesium, Gallium und Zinn.

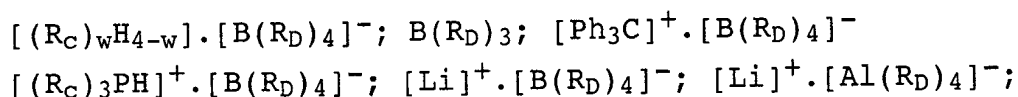
6. Katalytisches System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Element M' im Co-Katalysator Bor oder Aluminium ist.

7. Katalytisches System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Co-Katalysator (B) ein lineares oder zyklisches, polymeres Aluminoxan ist und dass das Atomverhält-

NACHGEREICH

nis zwischen Aluminium im Aluminiumoxan, das den Co-Katalysator (B) bildet und dem Metall M im Komplex der Formel (VI) der die Komponente (A) bildet, im Bereich von 10 bis 5000 liegt.

8. Katalytisches System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Co-Katalysator (B) mindestens aus einer Verbindung oder einer Mischung von organometallischen Verbindungen von Bor oder Aluminium der nachfolgenden allgemeinen Formel



worin der Index "w" eine ganze Zahl zwischen 0 und 3, jede R_C -Gruppe unabhängig voneinander ein Alkyl oder Aryl Radikal mit 1 bis 10 C-Atomen und jede R_D -Gruppe unabhängig ein Aryl Radikal teilweise oder vorzugsweise vollständig fluoriert mit 6 bis 10 C-Atomen bedeutet,

besteht.

9. Katalytisches System nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das atomare Verhältnis zwischen dem Boratom in der Komponente (B) und dem Atom M im Komplex der Formel (VI) im Bereich von 0,5 bis 10 liegt.

10. Katalytisches System nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand X in der Verbindung (VI) nicht Alkyl ist und der Co-Katalysator (B) zusätzlich zur ionischen Verbindung des Metalls M' ein Alkylierungsmittel, bestehend aus einem Aluminiumalkyl oder einem Aluminiumalkyhalogenid mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylrest besteht.

11. Verfahren zum (Co)polymerisieren von α -Olefinen, entweder in einem kontinuierlichen oder in einem Batchverfahren in einem oder mehreren Schritten unter niedrigem (0,1 bis 1,0 MPa), mittlerem (1,0 bis 10 MPa) oder hohem (10 bis 150 MPa) Druck, bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 250°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein α -Olefin unter den oben genannten Bedingungen mit einem katalytischen System nach

einem der vorangehenden Ansprüche 6 bis 11 in Berührung gebracht wird.

12. (Co)polmerisationsverfahren nach Anspruch 11, ausgeführt in Gegenwart einer inerten Flüssigkeit, bestehend aus einem aliphatischen, oder cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei das α -Olefin 2 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält und das Metall M der Verbindung der Formel (VI) im katalytischen System eine Konzentration im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-4} mol/Liter aufweist.

13. (Co)polmerisationsverfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei das α -Olefin Ethylen oder eine Mischung von Ethylen mit einem anderen polymerisierbaren ungesättigten Monomeren ist.

14. (Co)polmerisationsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytische System nach einem der Ansprüche 8 oder 9 ist.

Wien, am 06.07.2005

Enichem S.p.A.
durch:

Patentanwalt
Dr. Thomas M. Haffner

NACHGEREICHT



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC⁷:
C07F 15/02, C07F 15/06, C07D 213/53

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C07F, C07D

Konsultierte Online-Datenbank:

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 3. August 2000 eingereichten Ansprüchen erstellt.

Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	LUKS, EMILIA ET AL.: "The template synthesis and characterization of new mono- and dinuclear podand Schiff base complexes of scandium group elements" COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN., vol. 63, no. 3, 1998, pages 371-377 Seite 373, Tabelle 1 --	1,2
A	WO 9827124 A (DU PONT) 25. Juni 1998 (25.06.1998) das ganze Dokument ----	1

Datum der Beendigung der Recherche:
13. Oktober 2005

Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dr. SLABY

⁷⁾ **Kategorien** der angeführten Dokumente:

X Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

Y Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

A Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

P Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung **veröffentlicht** wurde.

E Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).

& Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.