



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 17 814 T2** 2004.07.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 988 330 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 17 814.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/11554**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 928 896.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/056837**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.12.1998**

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

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.07.2004**

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

**C08F 232/08, C08F 4/80**

(30) Unionspriorität:

**871245                      09.06.1997              US**

(73) Patentinhaber:

**Sumitomo Bakelite Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**MAKOVETSKY, Kiryll Lvovich, Moscow, RU;  
FINKELSHTEIN, Eugene Shmerovich, Moscow,  
RU; BYKOV, Viktor Ivanovich, Moscow, RU;  
BAGDASARYAN, Andrey Khristoforovich,  
Moscow, RU; GOODALL, Leslie, Brian, Baton  
Rouge, US; RHODES, Funderburk, Larry, Silver  
Lake, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON COPOLYMEREN VON ETHYLEN UND NORBORNEN-TYP  
MONOMEREN MIT NICKEL-KATALYSATOREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

## Beschreibung

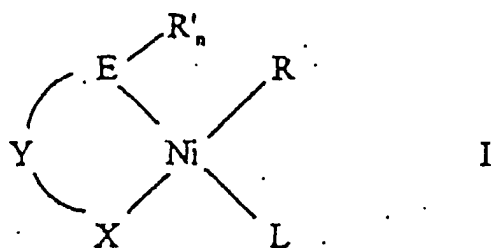
## Hintergrund der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen mit Cycloolefin-Monomeren, die oft als Norbornen-Typ oder NB-Typ bezeichnet werden. Insbesondere werden in dem Verfahren neutrale Nickel-Katalysatoren verwendet, und die Polymere, die durch das Verfahren der Erfindung erhalten werden, sind amorphe Additionscopolymere, die von statistischem oder alternierendem Charakter sein können.

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

## Kurzbeschreibung der Erfindung

[0003] Eine allgemeine Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung amorpher Copolymere aus Ethylen und wenigstens einem Comonomer vom Norbornen (NB)-Typ bereitzustellen. Diese Polymere können in Abhängigkeit von der Auswahl des Katalysators und/oder des relativen Verhältnisses der verwendeten Monomere statistisch oder alternierend sein. Das Verfahren umfasst die Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel oder in Masse in Gegenwart eines neutralen Nickel-Katalysators, der durch die Formel:

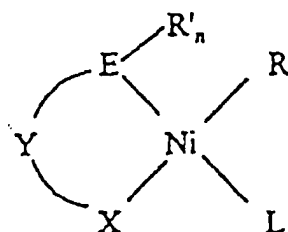


dargestellt wird, in der Y eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette ist, X Sauerstoff oder Schwefel sein kann, E Phosphor, Arsen, Antimon, Sauerstoff oder Stickstoff sein kann, R und R' unabhängig voneinander H oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest sind; L ein Ligand ist, der das Heteroatom P, N oder O trägt, oder R und L zusammen Teil einer chelatbildenden Struktur ausmachen, wobei in diesem Fall L eine ethylenische Doppelbindung ist.

[0004] Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf das Verfahren, das in den Ansprüchen 1 bis 26 wiedergegeben wird, und die Katalysatoren und die Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 27 bis 30.

[0005] Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen amorphen Copolymeren von Ethylen und einem oder mehreren Comonomeren vom Norbornen (NB)-Typ. Die sich ergebenden Copolymere können in Abhängigkeit von dem relativen Anteil jedes verwendeten Monomertyps alternierend oder statistisch sein. Das Verfahren umfasst die Copolymerisation dieser Monomere in Gegenwart eines Katalysators, der eine neutrale Nickel-Verbindung ist, die einen zweizähligen Liganden trägt, der mit dem Nickel über zwei Heteroatome (die einander gleich oder voneinander verschieden sein können) und einer Kohlenwasserstoffgruppe (R) oder einem Hydrid einen Komplex bildet.

[0006] In dem Verfahren der Erfindung verwendete Katalysatoren können durch die Formel:



I.

dargestellt werden, in der Y eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette ist, die 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthält, die nicht substituiert sein können oder mit Kohlenwasserstoffgruppen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder funktionellen Gruppen substituiert sein können, oder wobei zwei benachbarte Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette Teil einer cyclischen Struktur bilden können, oder die Kohlenwasserstoffgruppe ein Heteroatom enthalten kann;

X O oder S ist;

E P, As, Sb, N oder O ist;

R und R' unabhängig voneinander H oder ein C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffrest sind;

n 0, 1 oder 2 ist, und

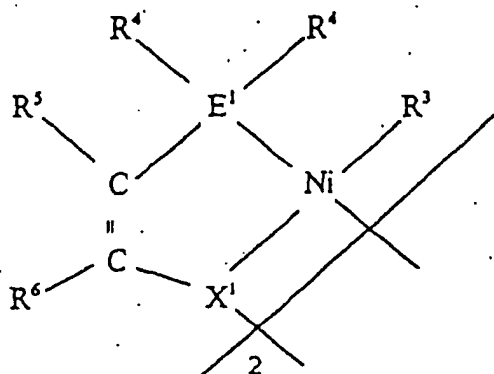
L ein Ligand ist, der das Heteroatom P, N oder O trägt, oder alternativ dazu R und L zusammen Teil einer chelatbildenden Struktur bilden, die eine Nickel-Kohlenstoff-Bindung und eine neutrale Zweielektronen-Donorgruppe enthält. Eine solche chelatbildende Struktur würde z. B. – wenn L eine C=C-Doppelbindung ist –, ein Keton, einen Aldehyd, ein Amid und dergleichen einschließen.

[0007] Vorzugsweise ist L ein schwach koordinierender Ligand wie Pyridin oder eine C=C-Doppelbindung, ist E Phosphor (P), ist X Sauerstoff (O) und ist Y eine Kohlenwasserstoffkette, die 2 bis 3 Kohlenstoffatome enthält.

[0008] Diese Katalysatoren können vorher hergestellt werden oder in situ erzeugt werden, indem man den Liganden mit einem geeigneten Nickel-Komplex wie Bis(cyclooctadien)-Nickel vermischt.

[0009] Die obige Formel I, die in großen Zügen die Katalysatoren darstellt, die in dem Verfahren der Erfindung brauchbar sind, schließt die nachstehend identifizierten Unterkategorien solcher Katalysatoren ein. Die neutralen Nickel enthaltenden Katalysatoren bestehen im Wesentlichen aus einem oder mehreren der folgenden Verbindungen:

1(a) Einer Dinickel-Verbindung der Formel:



II

2

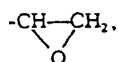
in der R<sup>3</sup> und jedes R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H oder ein C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffrest sind;

X<sup>1</sup> O oder S ist,

E<sup>1</sup> P, As oder Sb ist, und

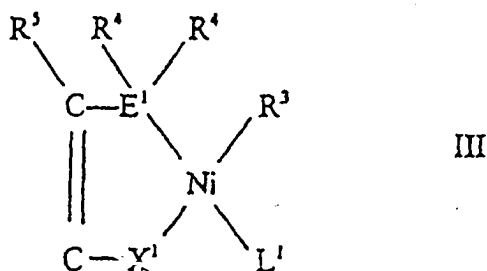
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander H, ein C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus -OR<sup>2</sup>, -Cl, -CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -C(O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -C(O)R<sup>2</sup>, -SR<sup>2</sup>,

$-\text{SO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{SOR}^2$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_{2-y}(\text{R}^1)_y$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NHR}^2$ ,  $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ ,



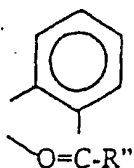
$-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ,  $-\text{OSi}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$  und  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_2\text{M}$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $\text{R}^1$  unabhängig H oder ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $\text{R}^2$  unabhängig ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $\text{C}_{5-8}$ -, heterocyclischen  $\text{C}_{5-8}$ - oder aromatischen  $\text{C}_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist;

1(b) Einer Nickel-Verbindung der Formel:



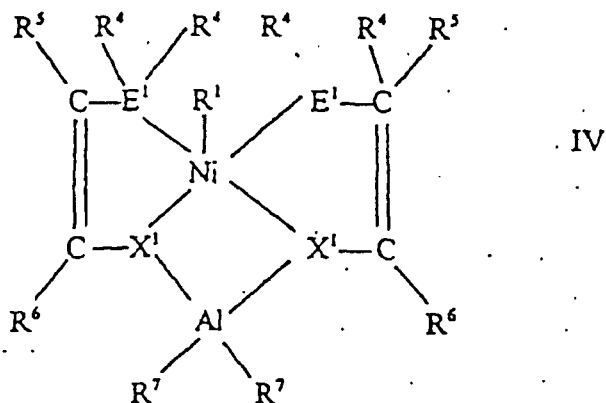
$\text{R}^6$

in der  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{X}^1$  und  $\text{E}^1$  wie oben definiert sind, und  $\text{L}^1$  ein schwach koordinierender Ligand ist, oder  $\text{R}^3$  und  $\text{L}^1$  zusammen genommen eine Gruppe der Struktur:



bilden, in der  $\text{R}''$  H,  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder -Oxykohlenwasserstoffrest oder  $\text{N}(\text{R}^2)_2$  ist, wobei  $\text{R}^2$  unabhängig  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist;

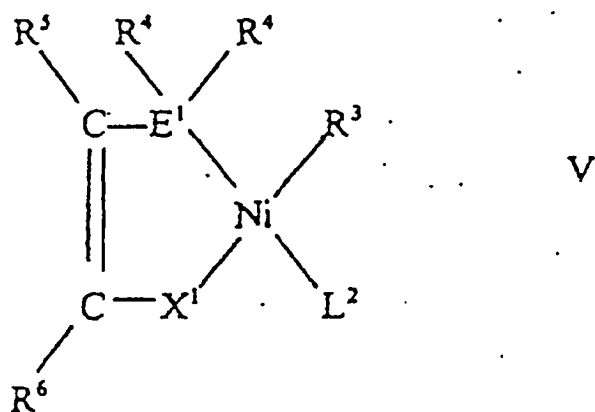
1(c) Einer Nickel-Verbindung der Formel:



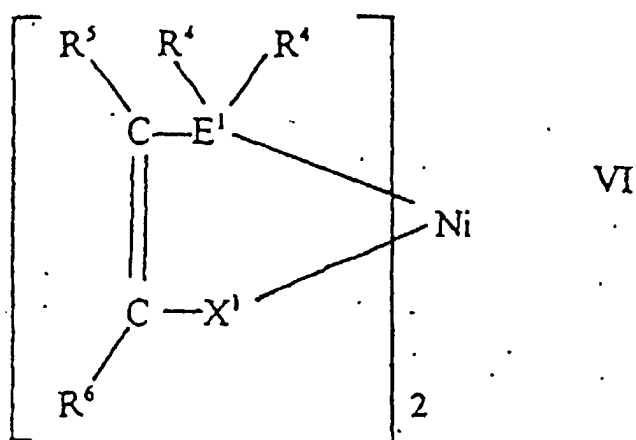
in der jedes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{X}^1$  und  $\text{E}^1$  wie oben definiert sind, jedes  $\text{R}^7$  unabhängig H,  $-\text{OSi}(\text{R}''')_3$ ,  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl oder -Oxyalkyl,  $\text{C}_{6-20}$ -Aryl, Alkaryl, Aralkyl oder Oxyaryl,  $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ , wobei  $\text{R}^2$  wie oben definiert ist oder Halogen ist, oder beide  $\text{R}^7$ -Gruppen zusammen genommen einen fünf- bis achtgliedrigen, heterocyclischen Ring bilden, in dem das Heteroatom aus O, N und S ausgewählt ist, und jedes  $\text{R}'''$  unabhängig  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl oder -Oxyalkyl,  $\text{C}_{6-20}$ -Aryl, Alkaryl, Aralkyl oder Oxyaryl ist;

(2) Einer Mischung, umfassend

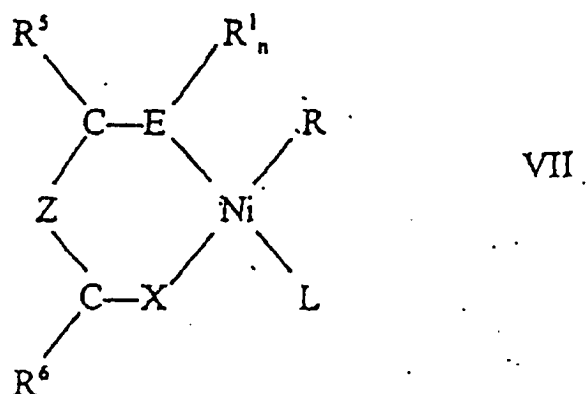
(i) eine Nickel-Verbindung der Formel:



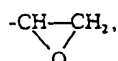
in welcher  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $X^1$  und  $E^1$  wie oben definiert sind, und  $L^2$  ein stark koordinierender Ligand ist, und  
 (ii) eine Akzeptor-Verbindung, die mit  $L^2$  reagieren kann, und  
 (3) Einer Mischung, umfassend:  
 (i) eine Nickel-Verbindung der Formel:



in der  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $X^1$  und  $E^1$  wie oben definiert sind, und  
 (ii) eine geeignete Alkylierungs- oder Arylierungsverbindung;  
 (4) Einer Nickel-Verbindung der Formel:

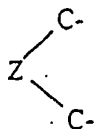


in der  $E$ ,  $X$ ,  $R$  und  $L$  wie oben definiert sind,  $Z$  eine Doppelbindung oder ein Kohlenstoffatom ist, das ein Wasserstoffatom oder Fluoratom oder ein oder zwei  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffgruppen enthält, mit der Maßgabe, dass eine oder beide Kohlenwasserstoffgruppen mit dem Kohlenstoffatom, das  $Z$  benachbart ist, eine cyclische Struktur bilden können; und jedes  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander H, ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus:  $-OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NNR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,

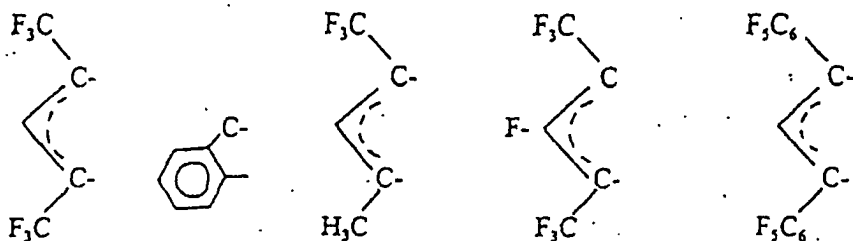


$-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M_2$  und  $-P(O)(OR^2)_2M$ , wobei  $M$  ein Alkali- oder Erdal-

kalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $R^1$  unabhängig H oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $R^2$  unabhängig ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $R^5$  und  $R^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $C_{5-8}$ -, heterocyclischen  $C_{5-8}$ - oder aromatischen  $C_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist. Um die verschiedenen Strukturen zu erläutern, wenn Z ein Kohlenstoffatom ist, kann die Gruppierung

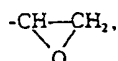


die folgenden Strukturen aufweisen:



[0010] Bei der Definition der verschiedenen Gruppen, die in den unterschiedlichen Formeln vorliegen, welche die Katalysatoren darstellen, versteht man unter Kohlenwasserstoffgruppe einen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder gemischten aliphatischen-aromatischen, einwertigen Rest, der gegebenenfalls einen oder mehrere "polare Substituenten" und/oder ein oder mehrere In-der-Kette-Heteroatome enthält, die unter den Polymerisationsbedingungen inert sind. Solche Kohlenwasserstoffgruppen können einen oder mehrere geradkettige oder verzweigte Alkylsubstituenten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und praktischer 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine oder mehrere Halogen-Substituenten, praktischer, die Chlor oder Fluor sind, oder ein oder mehrere Substituenten eines anderen Typs wie  $-CN$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-R^2OR^2$ ,  $-OR^2$  und  $-CON(R^2)_2$  enthalten. Die heterocyclischen Gruppen können auch ein oder mehrere der oben erwähnten Substituenten enthalten. Erläuternde Beispiele der Kohlenwasserstoffgruppen sind verschiedene einfache, geradkettige und verzweigte Alkylgruppen sowie die Alkylgruppen, die mit den oben erwähnten Substituenten substituiert sind, die durch folgende veranschaulicht werden können: die Chlorethyl-, Fluormethyl, Perfluorethyl-, 6-Fluorhexyl-, Pentafluorphenyl- und die Tris(trifluormethyl)phenylgruppe, die Furanyl-, Pyrrolyl-, Thiophenyl-, Dihydrofuranlyl-, Pyrrolinyl-, Tetrahydrofuranlyl-, Pyrrolidinyl-, Mono- oder Dimethylpyrrolylgruppe sowie solche und ähnliche heterocyclische Gruppen, die mit den oben erwähnten Substituenten substituiert sind. Es ist wichtig, sich daran zu erinnern, dass im Hinblick auf die verschiedenen Gruppen, die in den in der Erfindung verwendeten Katalysatoren vorliegen können, die exakte Länge der Kette, ihre spezielle Konfiguration oder die Substituenten, die vorliegen, nicht wichtig sind, mit der Maßgabe, dass solche Substituenten unter den Polymerisationsbedingungen nicht reaktiv sind.

[0011] Unter "polaren Substituenten" versteht man polare Reste oder Gruppen, die unter den Polymerisationsbedingungen nicht reaktiv sind. Funktionelle Substituenten schließen die folgenden ein- ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein -:  $-OH$ ,  $OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NHR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,



,  $-CF_3$ ,  $-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M_2$ ,  $-P(O)(OR^2)_2M$ ,  $CO_2-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$  und  $(R^1)_2Cr(CO)_5$ , wobei M ein Alkalimetall, Ammonium oder quartäres Ammonium ist und  $R^1$ ,  $R^2$ , x und y wie oben definiert sind.

[0012] Der Ausdruck "In-der-Kette" (Heteroatom) soll sowohl die Haupt(Gerüst)kette als auch jede Nebenkette einschließen. Bevorzugte In-der-Kette-Heteroatome sind -O-, -N- und -S-.

[0013] Unter schwach koordinierendem Ligand ( $L^1$ ) versteht man eine Verbindung, die sich an Nickel binden kann, die aber durch das Olefin, welches polymerisiert werden soll, leicht davon verdrängt wird. Schwach koordinierende Liganden ( $L^1$ ) schließen die folgenden – ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein – ein: Pyridin, Piperidin, Dialkylether, Tetrahydrofuran, Alkyl- und Arylnitrile und Dinitrile, Alkohole, Amide, aliphatische Ester und tertiäre Amine. Die Kettenlänge der Alkylgruppen sind nicht kritisch und betragen üblicherweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome, und die Arylgruppen haben üblicherweise 6 bis 14 Kohlenstoffatome.

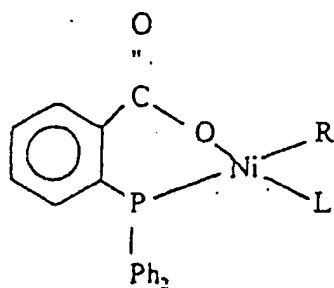
[0014] Unter stark koordinierendem Ligand ( $L^2$ ) versteht man eine Verbindung, die sich ausreichend stark an Nickel binden kann, um davon einen Teil des Olefins oder das gesamte Olefin zu verdrängen, welches polymerisiert werden soll.

[0015] Stark koordinierende Liganden ( $L^2$ ) schließen Verbindungen der Formel  $E^1(R^1)_3$  ein, wobei  $E^1$  und  $R^1$  die oben definiert sind, ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein.

[0016] Unter Akzeptor-Verbindung versteht man eine Verbindung, die mit den Liganden  $L^1$  oder  $L^2$  reagiert oder dieselben in konkurrierender Weise bindet (Komplexe). Akzeptor-Verbindungen schließen organische Oxidationsmittel wie Aminoxide, Peroxide, Hydroperoxide und Alkylierungsverbindungen ein – sie sind aber nicht auf dieselben beschränkt –, die den Liganden oxidieren und ihn zur Komplexbildung des katalytischen Metalls weniger wirksam machen. Solche Oxidationsmittel können auf effektive Weise verwendet werden, z. B. mit Phosphinen, die zu den entsprechenden Phosphinoxiden oxidiert werden, die weniger wirksame Komplexbildner sind. Weitere Akzeptor-Verbindungen schließen Komplexe von Metallen der Gruppe VIII und Lewisäuren ein. Diese Verbindungen können sich auf reversible oder irreversible Weise mit einem Liganden verbinden. Erläuternde Beispiele von Oxidationsmitteln schließen die folgenden ein: Trimethylaminoxid, Di-*t*-butylperoxid, Cyclohexylhydroperoxid, Methyljodid und Trimethylsilyljodid. Erläuternde Beispiele von Metallen der Gruppe VIII und Lewisäuren sind Bis(benzonitril)-Palladiumdichlorid, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), Nickeltetracarbonyl, 2,4-Pentandionatobis(ethylen)rhodium(I), Methylaluminum-bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxid) und Ethylenpentacarbonylchrom(0).

[0017] Unter Alkylierungs- und Arylierungsverbindung versteht man eine Verbindung, die auf chemische Weise Alkyl- und/oder Arylgruppen – je nachdem – auf Nickel übertragen kann. Alkylierungs- und Arylierungsverbindungen schließen die folgenden – ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein – ein: Alkyl- und Aryljodide, Aluminumalkyle und -aryle, Übergangsmetallalkyl- und -arylethaltende Verbindungen wie Dimethyl(1,5-cyclooctadien)platin(II) und Dimethylbis(phosphin)nickel und andere konventionelle Reagenzien, die Alkyl- und/oder Arylgruppen übertragen können.

[0018] Zusätzliche Nickel-enthaltende Verbindungen, die als Katalysatoren in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können, können durch die Formel:



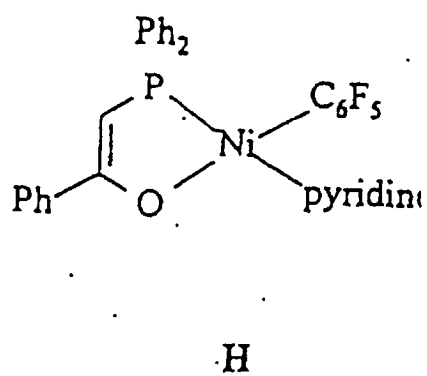
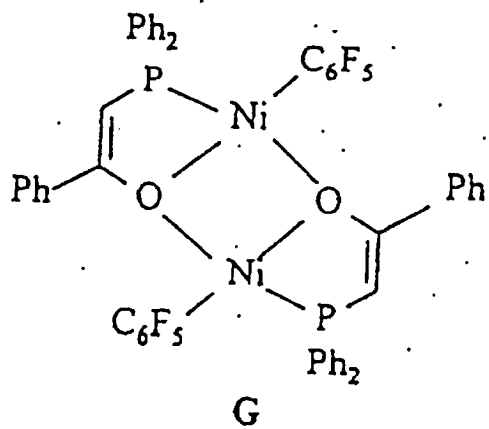
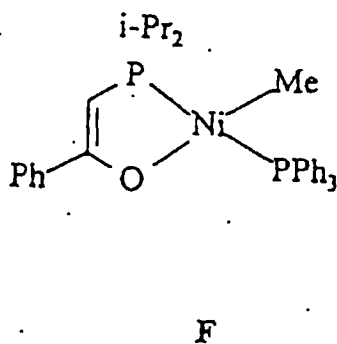
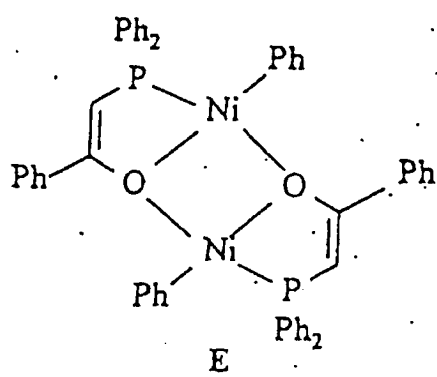
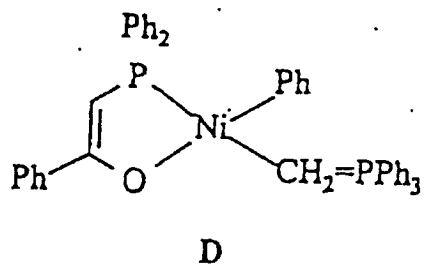
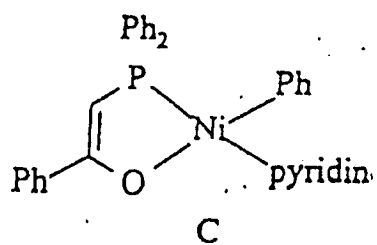
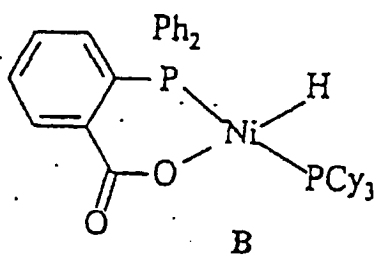
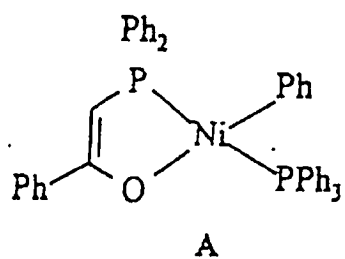
dargestellt werden, in der L und R wie oben definiert sind, Ph eine Phenylgruppe ist, die nicht substituiert oder mit bis zu 3 Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann. Diese Klasse von Verbindungen wird in GB-A-1,264,870 offenbart.

[0019] Brauchbare Verbindungen sind auch Nickel-Verbindungen, die chelatbildende Liganden enthalten, die Stickstoff und Sauerstoff tragen, wie Liganden, die durch 8-Hydroxychinolin, o-Aminophenol und o-Aminobenzoesäure veranschaulicht werden.

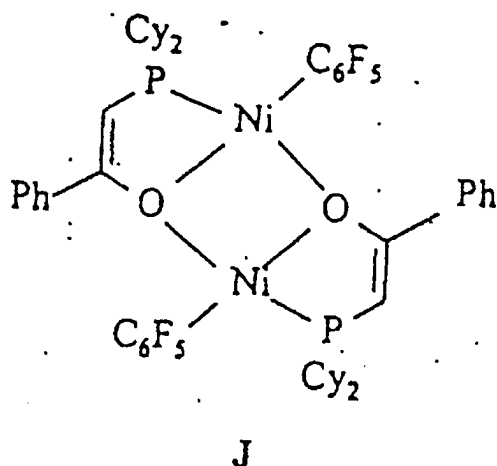
[0020] Erläuternde Beispiele des Hilfsliganden L sind Triphenylphosphin, Triphenylphosphinmethylenylid, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-*t*-butylphenyl)-phosphit, Pyridin, Triphenylphosphinoxid und Tris(o-tolyl)phosphin.

[0021] In der Formel I kann L auch der "Komplex selbst" sein, in dem X als das Heteroatom agiert, d. h. ein Dimer.

[0022] Erläuternde Beispiele der Nickel-Katalysatoren können durch die folgenden Formeln dargestellt werden:







wobei Cy Cyclohexyl darstellt.

[0023] Die Katalysatoren der Erfindung können zweckmäßigerweise durch Verfahren hergestellt werden, die in der Literatur gut dokumentiert sind. Alternativ können die Katalysatoren in situ hergestellt werden, indem man eine geeignete Nickel-Verbindung mit dem erwünschten Liganden umsetzt, gegebenenfalls in Gegenwart eines Metallalkyls (z. B. Triethylaluminium) oder eines Metallhydrids (z. B. Natriumborhydrid). Ein bevorzugtes Verfahren zur Bildung eines aktiven Katalysators in situ besteht darin, Bis(cyclooctadien)nickel mit einem aktiven Wasserstoff enthaltenden Chelatliganden wie Hexafluoracetylaceton oder (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH)diphenylphosphin umzusetzen.

[0024] Die Katalysatoren G und J können hergestellt werden, indem man chelatbildende Liganden, die eine Phosphin- und Keton-Funktionalität enthalten, zu einem stabilen Bis(pentafluorophenyl)nickel-Komplex gibt, entweder den Toluol-, den Bis(tetrahydrofuran)- oder den Bis(diethylether)-Komplex. Der intermediäre Bis(pentafluorophenyl)nickel-Chelatkomplex unterliegt einer Protonenübertragung (entweder inter- oder intramolekular) von dem Chelatliganden zu dem Pentafluorophenyl-Liganden, wodurch Pentafluorbenzol und die erwarteten Dimere G und J gebildet werden.

[0025] Der Nickel-Katalysator wird zweckmäßigerweise als nicht trägergestütztes Material verwendet. In bestimmten Modifizierungen kann der Nickel-Katalysator durch einen anorganischen, festen, Katalysatorträger gestützt werden, der normalerweise unter den Reaktionsbedingungen fest und heterogen ist, d. h. in dem Reaktionsmedium im Wesentlichen unlöslich ist. Beispielhaft für geeignete organische, feste Katalysatorträger sind anorganische, saure Oxide wie Aluminiumoxid und anorganische Materialien, die als feuerfeste Oxide bekannt sind. Geeignete feuerfeste Oxide schließen synthetische Komponenten sowie säurebehandelte Tone und ähnliche Materialien ein, wie Kieselgur oder kristalline makrovernetzte Aluminiumsilicate, die in der Technik als Molekularsiebe bekannt sind. Im Allgemeinen werden synthetische Katalysatorträger gegenüber natürlich vorkommenden Materialien oder Molekularsieben bevorzugt. Beispielhafte synthetische Katalysatorträger schließen die folgenden ein: Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Titanoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Zirkonoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid-Zirkonoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-Aluminiumoxid und dergleichen. Besonders bevorzugte Katalysatorträger sind siliciumhaltige feuerfeste Oxide, die bis zu 90 Gew.-% Aluminiumoxid enthalten, insbesondere Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid.

[0026] Wenn die Katalysator-Zusammensetzung trägergestützt ist, ist das Verhältnis von Katalysator-Zusammensetzung zu Träger nicht entscheidend. Im Allgemeinen sind Anteile der Katalysator-Zusammensetzung von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Katalysatorträger, befriedigend, wobei Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, berechnet auf der gleichen Basis, bevorzugt werden. Die Katalysator-Zusammensetzung wird in irgendeiner geeigneten Weise in den Träger eingeführt. In einer Modifizierung wird die trägergestützte Katalysator-Zusammensetzung hergestellt, indem man die vorgeformte Katalysator-Zusammensetzung und den Träger in einem inerten Verdünnungsmittel – vorzugsweise dem gleichen inerten Verdünnungsmittel, das zur Herstellung der Katalysator-Zusammensetzung verwendet wird – in innigen Kontakt bringt. In einer anderen Modifizierung kann die Katalysator-Zusammensetzung direkt auf der Katalysatorträger-Oberfläche hergestellt werden, indem man die Katalysatorvorstufen in Gegenwart des Katalysatorträgers in einem geeigneten inerten Verdünnungsmittel in Kontakt bringt.

[0027] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung sind im Wesentlichen amorph und können alternierend oder zufällig sein, und zwar in Abhängigkeit von der Auswahl des Katalysators und/oder des Verhältnisses der relativen Konzentration der verwendeten Monomere. Die Monomere können in das Polymer in einer Menge von 1 Mol-% bis 80 Mol-% wenigstens eines Monomers vom NB-Typ, vorzugsweise von 4 Mol-% bis 65 Mol-% und am meisten bevorzugt von 40 Mol-% bis 60 Mol-% des Monomers vom NB-Typ eingefügt werden. Der entsprechende Rest des Monomers, um 100% auszumachen, ist Ethylen. Die Menge jedes Comonomers kann in

Abhängigkeit von den erwünschten Eigenschaften des sich ergebenden Copolymers ausgewählt werden. Wenn z. B. ein Polymer mit einer höheren Glasübergangstemperatur erwünscht ist, wie zwischen 120°C und 160°C, ist es notwendig, eine größere prozentuale Norbornen-Stoffmenge einzufügen, wie zwischen 40% und 60%. Wenn ein Polymer mit einem niedrigeren  $T_g$  erwünscht ist, ist es gleichermaßen notwendig, eine kleinere prozentuale Norbornen-Stoffmenge einzufügen, wie zwischen 20% und 30%, um ein  $T_g$  zwischen 30°C und 70°C zu ergeben. Unterschiedliche Norbornen-Monomere ergeben ein unterschiedliches Verhalten bezüglich ihrer Wirkung auf  $T_g$ . Z. B. ergeben Alkylnorbornene alle niedrigere  $T_g$ -Werte, als dies beim Norbornen selbst der Fall ist, bei einem gegebenen Einfügungsgrad, wobei längere Alkylketten sukzessiv niedrigere  $T_g$ -Werte ergeben. Andererseits ergeben polycyclische Monomere vom Norbornen-Typ höhere  $T_g$ -Werte, als dies beim Norbornen der Fall ist, bei einem gegebenen Einfügungsgrad. Z. B. ergibt Tetracyclododecen ein  $T_g$  im Bereich von 120°C bis 160°C bei einem Einbau von nur 25 Mol-% bis 35 Mol-% (verglichen mit 40 Mol-% bis 60 Mol-% im Falle von Norbornen).

[0028] Weiterhin ist es möglich, die Glasübergangstemperatur zu steuern, indem man eine Mischung unterschiedlicher Monomere vom NB-Typ verwendet. Insbesondere durch Ersetzen eines gewissen Teils des Norbornens durch ein substituiertes Norbornen, wie Alkylnorbornen, ergibt sich ein Polymer mit niedrigerem  $T_g$ , verglichen mit dem Copolymer, wenn nur Norbornen verwendet wird.

[0029] Es wurde gefunden, dass Katalysatoren der Formel I, in der E Phosphor ist und X Sauerstoff ist, vorzugsweise im Wesentlichen alternierende Copolymere von Norbornen und Ethylen ergeben. Trotzdem werden bei einem extrem hohen Verhältnis von irgendeinem der Monomere gegenüber dem anderen Monomer Abweichungen von diesen alternierenden Zusammensetzungen beobachtet. Wenn substituierte Norbornene verwendet werden, sind höhere Konzentrationen der Norbornene notwendig, um die alternierenden Zusammensetzungen zu erhalten.

[0030] Die Polymerisationen der Erfindung können in Masse oder in einem Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Wenn der Katalysator im Monomer vom NB-Typ löslich ist, das copolymerisiert werden soll, kann es zweckmäßig sein, die Polymerisation in Masse durchzuführen. Häufiger jedoch wird es bevorzugt, die Copolymerisation in einem Verdünnungsmittel durchzuführen. Jedes organische Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel, das den Katalysator nicht beeinträchtigt und ein Lösungsmittel für die Monomere ist, kann verwendet werden. Beispiele organischer Lösungsmittel sind aliphatische (nicht polare) Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan und dergleichen, alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte (polare) Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Ethylchlorid, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethylen, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1-Chlorbutan, 2-Chlorbutan, 1-Chlor-2-methylpropan, 1-Chlorpentan, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol. Die bevorzugten Verdünnungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Isooctan, Cyclohexan oder Toluol, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffe am meisten bevorzugt werden.

[0031] Das vorliegende Verfahren ist dahingehend einzigartig, dass es die Herstellung von Copolymeren von Ethylen mit Monomeren vom NB-Typ ermöglicht, die funktionelle Substituenten wie Ester-, Ether- oder Silylgruppen enthalten, wie nachstehend ausführlicher beschrieben wird. Die gemäß dem Stand der Technik bei der Polymerisation von cyclischen Olefinen verwendeten Katalysatoren wurden deaktiviert, wenn solche Monomere funktionelle Substituenten enthielten.

[0032] Die Copolymere können aus 0 bis 100% funktionellen Monomeren vom NB-Typ hergestellt werden, oder die Monomere vom NB-Typ können 1 bis 99% der nicht funktionellen und 1 bis 99% der funktionellen Monomere vom NB-Typ enthalten. Praktische Kategorien von Terpolymeren sind solche, die 1 bis 10% funktionelle Monomere vom NB-Typ enthalten, oder solche, die 20 bis 50% funktionelle Monomere vom NB-Typ enthalten. Eine andere praktische Kategorie sind Copolymere, die 100% eines funktionellen Monomers vom NB-Typ oder mehrerer funktioneller Monomere vom NB-Typ enthalten. Aufgrund des Vorliegens von Funktionalität besitzen solche Copolymere außergewöhnlich gute Haftungs- und Lackierbarkeitseigenschaften.

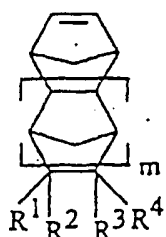
[0033] Wie oben festgestellt wurde, sind die Copolymere der vorliegenden Erfindung im Wesentlichen amorph und schließen solche ein, die im Wesentlichen alternierend sind, sowie solche, die größtenteils statistisch verteilt sind. Solche Copolymere, die ein Stoffmengenverhältnis von nahezu 50 : 50 jeder Kategorie von Monomeren enthalten, sind häufig alternierend. Diese Copolymere sind im Wesentlichen von amorpher Natur und weisen Glasübergangstemperaturen im Bereich von 0 bis 200°C, vorzugsweise von 80°C bis 180°C und am meisten bevorzugt von 100°C bis 150°C auf. Die Molmasse ( $M_w$ ) der Copolymere reicht von 1000 bis 250 000, oft von 2000 bis 150 000 und vorzugsweise von 5000 bis 125 000. Weiterhin wird im Wesentlichen jede Copolymerkette durch eine Vinylendgruppe terminiert, die aus der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung von der letzten Ethyleneinheit stammt.

[0034] Die gemäß dem Verfahren der Erfindung hergestellten Copolymere sind im Allgemeinen amorph und haben eine geringe Kristallinität. Demgemäß sind sie transparent. Zusätzlich dazu haben diese Copolymere eine relativ geringe Dichte, eine geringe Doppelbrechung und eine geringe Wasserabsorption. Weiterhin haben sie sehr erwünschte Dampfsperrschicht-Eigenschaften und eine gute Hydrolysebeständigkeit, Säure- und

Alkalibeständigkeit und Witterungsbeständigkeit, sehr gute elektrische Isolierungseigenschaften, thermoplastische Verarbeitungseigenschaften, eine hohe Steifigkeit, einen hohen Modul, hohe Härte und einen hohen Schmelzindex. Demgemäß können diese Copolymere für optische Speichermedien-Anwendungen wie CD und CD-ROM, bei optischen Anwendungen wie Linsen und Beleuchtungsartikeln, bei medizinischen Anwendungen, wo  $\gamma$ -Strahlen- oder Dampfsterilisation erforderlich ist, als Filme und in elektronischen und elektrischen Anwendungen verwendet werden.

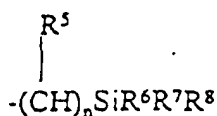
#### Monomere vom NB-Typ

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



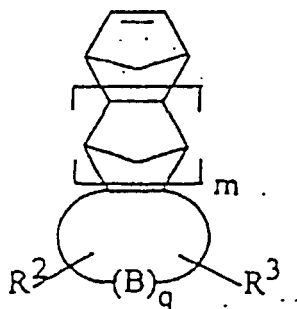
wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander folgendes darstellen:

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



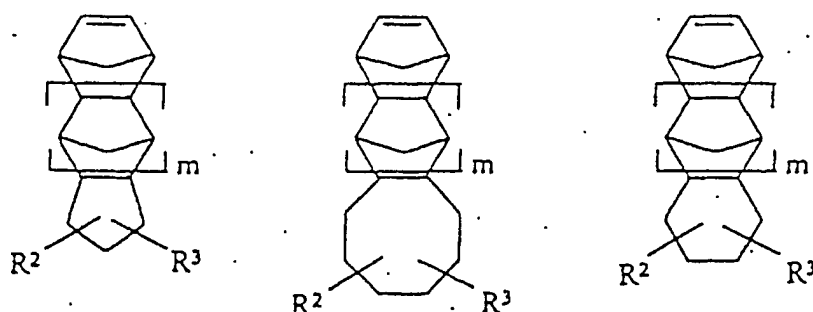
wobei  $R^5$  unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander folgendes darstellen: Halogen, das aus Brom, Chlor, Fluor und Iod ausgewählt ist, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkyl, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkoxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylcarboxyloxy (z. B. Acetoxy), lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylperoxy (z. B. t-Butylperoxy), substituiertes oder unsubstituiertes ( $C_6$ - $C_{20}$ )-Aryloxy; wobei jedes von  $R^1$  und  $R^2$  oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen genommen eine ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkylidenyl-Gruppe bilden kann; m eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, n vorzugsweise 0 ist. Der Silyl-Substituent könnte auch  $-(CH_2)_n-O-SiR^6R^7R^8$  sein, wobei n und die R-Gruppen wie oben definiert sind.  $R^1$  und  $R^4$  stellen zusammen genommen mit den zwei Ringkohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte, cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen dar. Die cyclische Gruppe, die durch  $R^1$  und  $R^4$  gebildet wird, kann mit wenigstens einem von  $R^2$  und  $R^3$  substituiert sein, wobei die Definition derselben oben beschrieben wurde. Die Monomere vom NB-Typ, die einen oder mehrere funktionelle Substituenten enthalten, werden als funktionelle Monomere vom NB-Typ bezeichnet.

[0036] Wie oben diskutiert wurde, können die obigen Substituenten  $R^1$  und  $R^4$  zusammen mit den zwei Ringkohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte, cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden. Allgemein werden solche Monomere durch die folgende Struktur:

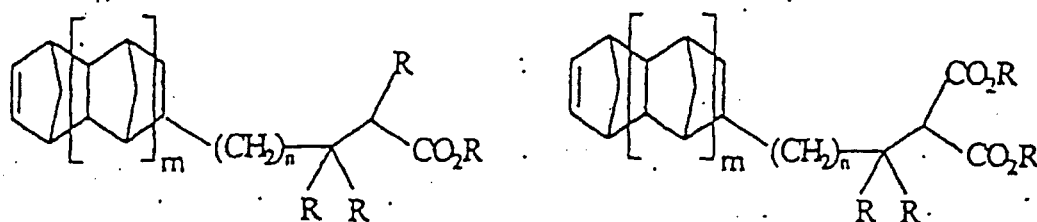


dargestellt, wobei B eine  $-CH_2-$ -Gruppe ist und q eine Zahl von 2 bis 6 ist. Es sollte klar sein, dass, wenn das Kohlenstoffatom in der  $-CH_2-$ -Gruppe – dargestellt durch B – mit  $R^2$  oder  $R^3$  substituiert ist (d. h.  $R^2$  und  $R^3$  sind

von Wasserstoff verschieden), ein Wasserstoffatom weniger an die  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe gebunden ist.  
 [0037] Repräsentative Strukturen werden nachstehend gezeigt:

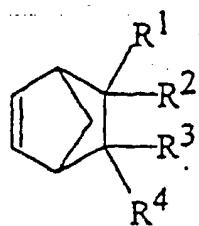


Polycyclische Monomere der obigen Formel mit einem Substituenten, der aus der Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR})$  oder  $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR})_2$  ausgewählt ist, können wie folgt:



dargestellt werden.

[0038] In den obigen Formeln ist  $m$  vorzugsweise 0 oder 1, mehr bevorzugt ist  $m$  0. Wenn  $m$  0 ist, wird die bevorzugte Struktur wie folgt:



dargestellt, wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  wie oben definiert sind.

[0039] Erläuternde Beispiele geeigneter Monomere schließen die folgenden ein: 2-Norbornen, 5-Butyl-2-norbornen, 5-Methyl-2-norbornen, 5-Hexyl-2-norbornen, 5-Decyl-2-norbornen, 5-Phenyl-2-norbornen, 5-Naphthyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien, Dihydrodicyclopentadien, Tetracyclododecen, Methyltetracyclododecen, Tetracyclododecadien, Dimethyltetracyclododecen, Ethyltetracyclododecen, Ethylidenyltetracyclododecen, Phenyltetracyclododecen, Trimere von Cyclopentadien (z. B. symmetrische und asymmetrische Trimere), 5-Hydroxy-2-norbornen, 5-Hydroxymethyl-2-norbornen, 5-Methoxy-2-norbornen, 5-t-Butoxycarbonyl-2-norbornen, 5-methoxycarbonyl-2-norbornen, 5-Carboxy-2-norbornen, 5-Carboxymethyl-2-norbornen, Decansäureester von 5-Norbornen-2-methanol, Octansäureester von 5-Norbornen-2-methanol, n-Buttersäureester von 5-Norbornen-2-methanol, 5-Triethoxysilylnorbornen, 5-Trichlorsilylnorbornen, 5-Trimethylsilylnorbornen, 5-Chlordimethylsilylnorbornen, 5-Trimethoxysilylnorbornen, 5-Methyldimethoxysilylnorbornen und 5-Dimethylmethoxynorbornen.

#### Beispiele

#### Herstellung von Katalysatoren

[0040] Synthese von Katalysator A.  $\text{Ni}(\text{PhC}(\text{O})\text{CHPPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)$ . Diese Herstellung erfolgte gemäß einem in J. Polym. Sci. 1987, 25, 1989 veröffentlichten Bericht. Eine Toluol-Aufschlammung (150 ml) von  $\text{PPh}_3$  (5,00 g, 19,1 mmol) und dem Ylid  $\text{PhC}(\text{O})\text{CHPPh}_3$  (7,30 g, 19,1 mmol) wurde zu einer gekühlten ( $^{\circ}\text{C}$ ) Toluol-Aufschlammung (80 ml) von  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (5,30 g, 19,1 mmol) gegeben. Nach der Vervollständigung der Zugabe wurde die Mischung eine rotbraune Aufschlammung. Man ließ die Mischung sich auf Raumtemperatur erwärmen und rührte während einer Zeitspanne von 21 Stunden. Dann wurde die Mischung 2 Stunden bei  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und weitere 16 Stunden lang rühren gelassen. Die Mischung

wurde filtriert, um ein rotbraunes Filtrat zu ergeben, das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen braunen Rückstand ergab. Der Rückstand wurde in Toluol (50 ml) gelöst, aus dem sich nach der Zugabe von 50 ml Hexan ein Niederschlag bildete. Die Mischung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, um einen goldbraunen Feststoff zu ergeben, der filtriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 10,5 g (79%).

[0041] Synthese von Katalysator B.  $\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2)(\text{H})(\text{PCy}_3)$ .  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (2,00 g, 7,27 mmol) wurde in 100 ml Toluol gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Toluollösung (50 ml) von 2-(Diphenylphosphino)benzoesäure (2,22 g, 7,27 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 30 Minuten lang bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt und dann auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 Stunde lang gerührt. Zu dieser Mischung wurde Triphenylphosphin (2,03 g, 7,27 mmol) in 50 ml Toluol gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen hellen gelbbraunen Feststoff zu ergeben. Die Ausbeute des Rohprodukts war 2,87 g (61%).

[0042] Synthese von Katalysator C. Dieser Katalysator wurde unter Verwendung der Arbeitsweise hergestellt, die wie oben in J. Polym. Sci. 1987, 25, 1989 veröffentlicht wurde.

[0043] Synthese von Katalysator D. Dieser Katalysator wurde unter Verwendung der Arbeitsweise hergestellt, die vorhergehend in Angew. Chem. Int. Ed. Engl 1985, 24, 599 veröffentlicht wurde.

[0044] Synthese von Katalysator E. Dieser Katalysator wurde durch Umsetzung von Katalysator I (0,76 g) mit  $\text{Rh}(\text{acetylacetonat})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (0,14 g) in einer minimalen Menge von Toluol (etwa 25 ml) hergestellt. Nach dem vierstündigen Rühren der Mischung wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und über Nacht im Vakuum getrocknet, um 0,48 g eines gelbbraunen Feststoffs zu ergeben.

[0045] Synthese von Katalysator F.  $\text{Ni}(\text{PhC}(\text{O})\text{CHP}(\text{I-Pr})_2)(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$  (0,50 g, 0,85 mmol) wurde in etwa 50 ml trockenem Ether, dem Sauerstoff entzogen wurde, gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser rotbraunen Aufschlämmung wurde MeLi (0,53 ml einer 1,4 M Lösung in Ether) gegeben. Man ließ die Mischung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Die Aufschlämmung wurde orange-braun. Die Mischung wurde mehrere Stunden gerührt, dann wurde das Lösungsmittel über Nacht im Vakuum entfernt. Der sich ergebende Rückstand wurde in 20 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum von dem Filtrat entfernt, um einen rotbraunen klebrigen Feststoff zu ergeben.

[0046] Synthese von Katalysator G.  $(\eta^6\text{-Toluol})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (0,10 g, 0,21 mmol) wurde in 10 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde  $\text{PPh}_2\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$  (0,063 g, 0,21 mmol) in 10 ml Toluol tropfenweise gegeben. Die Farbe der Lösung veränderte sich und wurde nach 10 Minuten gelbbraun, ein gelbes Pulver begann aus der Lösung auszufallen. Nach dem einstündigen Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und es ergab sich ein gelber Feststoff. Dieser wurde in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, filtriert und bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Hellgelbe Kristalle von  $(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  wurden nach 2 Tagen in quantitativer Ausbeute erhalten.

[0047] Die Verbindung  $(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (0,39 g, 0,56 mmol) wurde in etwa 50 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Die gelbe Lösung wurde 42 Stunden lang am Rückfluss gekocht, wobei sich während dieser Zeitspanne eine orange Farbe entwickelte. Beim Kühlen der Lösung auf Raumtemperatur ergab sich ein orangefarbenes Pulver. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen orangefarbenen Feststoff zu ergeben. Ausbeute 0,28 g (93%).

[0048] Synthese von Katalysator H. Pyridin (5 ml) wurde zu einer Toluol-Aufschlämmung des Katalysators VII (0,2 g) gegeben, und es wurde 15 Minuten lang gerührt. Die flüchtigen Substanzen wurden dann im Vakuum entfernt, um ein gelbes Pulver zu ergeben.

[0049] Synthese von Katalysator J.  $(\eta^6\text{-Toluol})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (1,0 g, 2,0 mmol) wurde in 20 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Zu dieser Lösung wurde  $\text{PCy}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$  (0,63 g, 2,0 mmol) in 20 ml 1,2-Dichlorethan gegeben. Die Lösung wurde 15 Minuten lang gerührt, und die flüchtigen Substanzen wurden im Vakuum entfernt. Der ölige Feststoff wurde erneut in 1,2-Dichlorethan (25 ml) gelöst und über Nacht auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt. Die sich ergebende Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und dann über Nacht auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Orangefarbene Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und getrocknet. Ausbeute 0,65 g.

#### Synthese von Methylaluminum-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid)

[0050] Dieses Material wurde hergestellt, wie in Macromolecules 1994, 27, 2820 beschrieben wird.

#### Polymerisationen

##### Polymerisationsbeispiel 1

[0051] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g (425 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben, woran sich die Zugabe vom Triethoxysilylnorbornen (5,0 ml, 19,1 mmol) anschloss. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstempe-

ratur, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. Katalysator C (0,11 g, 0,212 mmol) in einer minimalen Menge Toluol wurde dann in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,51 MPa (350 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung zu einem Überschuss an Methanol gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit überschüssigem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Terpolymer 24,0 g. GPC zeigte, dass das Terpolymer ein  $M_w$  von 41 500 und ein  $M_n$  von 18 600 hatte. NMR ergab, dass die Zusammensetzung zu 57,6 Mol-% Ethylen, zu 40,6 Mol-% Norbornen und zu 1,8 Mol-% Triethoxysilylnorbornen war.

#### Polymerisationsbeispiel 2

[0052] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g 5-butylnorbornen (133 mmol) in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur, und der Reaktor wurde mit Ethylen gesättigt. Katalysator C (0,0346 g, 0,067 mmol) in Toluol wurde dann in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen (bei 80°C) getrocknet wurde. Ausbeute 10,5 g.  $M_w = 62\,520$  und  $M_n = 29\,250$ . NMR-Spektroskopie bestätigte, dass das Produkt ein Copolymer von Ethylen und Butylnorbornen ist.

#### Polymerisationsbeispiel 3

[0053] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 16,0 g Norbornen und 10,9 g 5-Triethoxysilylnorbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. Katalysator D (0,076 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge Toluol wurde in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an Aceton gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Ausbeute 0,81 g.  $M_w = 19\,600$  und  $M_n = 9930$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 55 Mol-% Ethylen und 10 Mol-% 5-Triethoxysilylnorbornen eingefügt wurden.

#### Polymerisationsbeispiel 4

[0054] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. Katalysator D (0,075 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge Toluol wurde in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,45 MPa (50 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Ausbeute 1,5 g.  $M_w = 32\,500$  und  $M_n = 14\,300$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 51 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 123°C.

#### Polymerisationsbeispiel 5

[0055] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Man beließ die Reaktortemperatur bei Umgebungstemperatur. Katalysator A (0,074 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge Toluol wurde in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde. Man ließ das Lösungsmittel über Nacht verdampfen. Ausbeute 7,0 g.  $M_w = 2500$  und  $M_n = 1400$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 46 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 6

[0056] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde auf 50°C erwärmt. In den Reaktor wurde eine Lösung von  $\text{Ni(COD)}_2$  (0,029 g, 0,11 mmol) und  $\text{PPh}_3=\text{CHC(O)Ph}$  (0,041 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde. Das Lösungsmittel wurde verdampfen gelassen. Ausbeute 2,0 g.  $M_w = 34\,700$  und  $M_n = 14\,800$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 51 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 111°C.

## Polymerisationsbeispiel 7

[0057] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von  $\text{Ni(COD)}_2$  (0,029 g, 0,11 mmol) und  $\text{PPh}_3=\text{CHC(O)Ph}$  (0,041 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Zusätzliches Polymer wurde aus dem Filtrat nach dem Verdampfen der Lösungsmittel isoliert. Ausbeute 1,3 g.  $M_w = 60\,000$  und  $M_n = 27\,500$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 54 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 110°C.

## Polymerisationsbeispiel 8

[0058] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator E (0,047 g, 0,053 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Ausbeute 10,1 g.  $M_w = 59\,600$  und  $M_n = 28\,900$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 55 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 9

[0059] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator D (0,075 g, 0,105 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Ausbeute 2,1 g.  $M_w = 44\,300$  und  $M_n = 28\,900$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 59 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 10

[0060] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator C (0,054 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Ausbeute 8,43 g.  $M_w = 75\,900$  und  $M_n = 37\,200$ . Durch

NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 57 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 106°C.

#### Polymerisationsbeispiel 11

[0061] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator E (0,047 g, 0,053 mmol) und Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid) (0,051 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Zusätzliches Polymer wurde aus dem Filtrat nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Ausbeute 7,4 g.  $M_w = 81\,500$  und  $M_n = 34\,800$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 58 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

#### Polymerisationsbeispiel 12

[0062] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator C (0,054 g, 0,11 mmol) und Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid) (0,051 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Der Feststoff wurde erneut in Toluol gelöst und aus MeOH wieder ausgefällt. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Zusätzliches Polymer wurde aus dem Filtrat nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Ausbeute 12,7 g.  $M_w = 74\,600$  und  $M_n = 38\,900$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 57 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

#### Polymerisationsbeispiel 13

[0063] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator E (0,047 g, 0,053 mmol) und Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid) (0,26 g, 0,53 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Ausbeute 0,32 g.  $M_w = 52\,900$  und  $M_n = 25\,000$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 56 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

#### Polymerisationsbeispiel 14

[0064] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator E (0,047 g, 0,053 mmol) und Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid) (0,047 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,45 MPa (50 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Zusätzliches Polymer wurde aus dem Filtrat nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Ausbeute 1,0 g.  $M_w = 89\,000$  und  $M_n = 28\,100$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 42 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 140°C.



## Polymerisationsbeispiel 15

[0065] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator E (0,047 g, 0,053 mmol) und Triethylaluminium (0,11 mmol einer 1 M Lösung in Cyclohexan) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Ausbeute 5,2 g.  $M_w = 67\,700$  und  $M_n = 33\,100$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 42 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Dehnung dieses Copolymers wurde bestimmt und betrug 7%.

## Polymerisationsbeispiel 16

[0066] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator C (0,055 g, 0,11 mmol) und Triethylaluminium (0,048 g einer 25 gewichtsprozentigen Lösung in Cyclohexan, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,45 MPa (50 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung verdampfen gelassen wurde. Ausbeute 0,8 g.  $M_w = 41\,800$  und  $M_n = 17\,600$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 53 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 17

[0067] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator C (0,054 g, 0,11 mmol) und Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid) (0,26 g, 0,53 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde. Die Mischung wurde verdampfen gelassen. Ausbeute 1,4 g;  $M_w = 46\,300$  und  $M_n = 7900$ .

## Polymerisationsbeispiel 18

[0068] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator E (0,047 g, 0,053 mmol) und Triethylaluminium (0,55 ml einer 1 M Lösung in Cyclohexan) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss von MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Die Mischung wurde verdampfen gelassen. Ausbeute 0,22 g.

## Polymerisationsbeispiel 19

[0069] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 34,0 g Norbornen in 200 ml trockenem Isooctan, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde auf 60°C erwärmt. In den Reaktor wurde Katalysator A (0,25 g) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 1,48 MPa (200 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 1 Stunde, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor gekühlt und abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss von MeOH gegossen wurde. Es ergaben sich ölige Tröpfchen. Man ließ das Lösungsmittel verdampfen, um einen klebrigen Feststoff zu erhalten. Ausbeute 12,0 g.  $M_w = 960$  und  $M_n = 840$ .

## Polymerisationsbeispiel 20

[0070] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde auf 60°C erwärmt. In den Reaktor wurde Katalysator G (0,049 g, 0,049 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 1,48 MPa (200 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 3 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde. Das Lösungsmittel wurde verdampfen gelassen. Ausbeute 0,1 g. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 58 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 21

[0071] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 10,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde Katalysator F (0,035 g) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung über Nacht verdampfen gelassen wurde. Ausbeute 0,1 g.

## Polymerisationsbeispiel 22

[0072] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator C (0,054 g, 0,11 mmol) und Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid) (0,051 g, 0,11 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wurde filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet. Ausbeute 5,3 g.  $M_w = 64\ 000$  und  $M_n = 26\ 000$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass 59 Mol-% Ethylen eingefügt wurden und 2 Mol-% 5-Methylester-2-norbornen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 115°C. Die Dehnung dieses Copolymers wurde bestimmt, und sie betrug 8% bis 9%.

## Polymerisationsbeispiel 23

[0073] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen. Katalysator F (0,061 g) und  $Ni(COD)_2$  (0,030 g) wurden in einer minimalen Menge an Toluol vermischt und dann in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung zu einem Überschuss an MeOH gegeben wurde, und dann wurde über Nacht abdampfen gelassen. Ausbeute 2,2 g.

## Polymerisationsbeispiel 24

[0074] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 36,0 g (383 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben, anschließend wurde Triethoxysilylnorbornen (11,1 ml, 43 mmol) zugefügt. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. Katalysator C (0,11 g, 0,212 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol wurde dann in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 4 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung zu einem Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit überschüssigem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Terpolymer 5,0 g. Durch Protonen-NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass das Terpolymer 52 Mol-% Ethylen, 44

Mol-% Norbornen und 4 Mol-% Triethoxysilylnorbornen umfasste.

#### Polymerisationsbeispiel 25

[0075] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 5 ml (19,1 mmol) Triethoxysilylnorbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. Katalysator C (0,11 g, 0,212 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol wurde dann in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,51 MPa (350 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung zu einem Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Copolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit überschüssigem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Copolymer 4,5 g. Durch Proton-NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass das Copolymer 95 Mol-% Ethylen und 5 Mol-% Triethoxysilylnorbornen umfasste. Durch GPC wurde gezeigt, dass das Copolymer ein  $M_w$  von 18 900 und ein  $M_n$  von 9100 hatte.

#### Polymerisationsbeispiel 26

[0076] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurde 5-Triethoxysilylnorbornen (50 ml, 191 mmol) in 100 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und der Reaktor wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde Katalysator C (0,11 g, 0,121 mmol) in Toluol (7 ml) gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,75 MPa (385 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen (bei 25°C) getrocknet wurde. Ausbeute 12,3 g. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass das Produkt ein Copolymer von Ethylen und Triethoxysilylnorbornen ist.

#### Polymerisationsbeispiel 27

[0077] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 50 ml (191 mmol) Triethoxysilylnorbornen in trockenem Toluol (150 ml Gesamtvolumen), dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,11 g, 0,121 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,72 MPa (380 psig) gesetzt, und der Ethylentank wurde geschlossen, nachdem das System äquilibriert worden war. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck (der auf etwa 340 psi abgefallen war) nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegossen wurde. Das Copolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit überschüssigem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Copolymer 12,3 g.

#### Polymerisationsbeispiel 28

[0078] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 18,05 g (192 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von 5-Norbornen-2-yl-acetat (3,238 g, 21,3 mmol) in Toluol (10 ml). Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,0535 g, 0,106 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Terpolymer 1,41 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass alle drei Monomere eingefügt waren, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  21 580 war und das  $M_n$  11 270 war.

## Polymerisationsbeispiel 29

[0079] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 18,05 g (192 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe des t-Butylesters von Norbornen-5-carbonsäure (4,123 g, 21,3 mmol) in Toluol (10 ml). Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,0535 g, 0,106 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Terpolymer 5,53 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass alle drei Monomere eingefügt waren, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  40 770 war und das  $M_n$  21 430 war.

## Polymerisationsbeispiel 30

[0080] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 18,05 g (192 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von Triethoxysilylnorbornen (5,435 g, 21,3 mmol) in Toluol (10 ml). Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,0535 g, 0,106 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei Umgebungstemperatur) betrug die Ausbeute an Terpolymer 4,5 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass alle drei Monomere eingefügt waren, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  43 700 war und das  $M_n$  23 640 war.

## Polymerisationsbeispiel 31

[0081] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 16,0 g (170 mmol) Norbornen und Methylnorbornen (4,58 g, 4,25 mmol) in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,0535 g, 0,106 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei 80°C) betrug die Ausbeute an glasigem Copolymer zwischen 5 g und 6 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass alle drei Monomere eingefügt waren.

## Polymerisationsbeispiel 32

[0082] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 18,05 g (192 mmol) Norbornen und der Methylester von Norbornen-5-carbonsäure (3,24 g, 21,3 mmol) in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde eine Lösung von Katalysator C (0,054 g, 0,1 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde, um das Polymer auszufällen. Das sich ergebende Terpolymer wurde filtriert und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet. Ausbeute 5,3 g.  $M_w$  = 64 000 und  $M_n$  = 26 000. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, dass 59 Mol-% Ethylen, 39 Mol-% Norbornen und 2 Mol-% des Methylesters eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 33

[0083] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde Katalysator D (0,15 g, 0,21 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet wurde. Ausbeute 9,1 g.  $M_w = 30\,000$  und  $M_n = 13\,800$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, das 54 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 34

[0084] In einen sauberen trockenen 50 ml Schlenk-Kolben, der mit Argongas gespült wurde, wurden  $[\text{COD}]_2\text{Ni}$  (0,16 g, 0,905 mmol) und trockenes entgastetes Toluol (9 ml) gegeben. N-Cyclohexylsalicylaldimin (0,183 g, 0,905 mmol) wurde in eine 50 ml Wheaton-Serumflasche gegeben und in Toluol (9 ml) gelöst. Diese Lösung wurde während einer Zeitspanne von 10 Minuten tropfenweise in den Schlenk-Kolben gegeben. Die Lösung wurde 18 Stunden lang bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck gerührt. Eine dunkelrote Lösung, die ein feines grünes Präzipitat von N-Cyclohexylsalicylaldimin[COD]nickel enthielt, wurde erhalten.

[0085] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurde (unter Stickstoff) Norbornen (5 g), gelöst in Toluol (das Gesamtvolumen der Lösung war 150 ml), gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen gespült und 30 Minuten lang mit Ethylen unter einen Druck von 0,42 MPa (61 psi) gesetzt, um die Lösung zu sättigen. Der Ethylen-Druck wurde auf 0,10 MPa (15 psi) reduziert, und N-Cyclohexylsalicylaldimin[COD]nickel (9,8 mg, 0,0265 mmol), das hergestellt wurde, wie oben beschrieben ist, gelöst in Toluol (5 ml) wurde zugegeben, und der Ethylen-Druck wurde auf 0,42 MPa (61 psi) erhöht. Man ermöglichte eine einstündige Fortsetzung der Umsetzung unter sehr starkem Rühren. Der Ethylen-Druck wurde entspannt, der Reaktor wurde geöffnet, und die sich ergebende Lösung wurde in 1,5 l Methanol gegossen, es wurde filtriert, und der sich ergebende Feststoff wurde über Nacht bei 80°C getrocknet. Die Ausbeute an Copolymer war 0,1 g, und Protonen-NMR ergab, dass die Zusammensetzung zu etwa 49 Mol-% aus Norbornen und zu 51 Mol-% aus Ethylen bestand.

## Polymerisationsbeispiel 35

[0086] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 10,0 g (106,5 mmol) Norbornen und 5-Butylnorbornen (15,975 g, 106,5 mmol) in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,11 g, 0,212 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei 80°C) betrug die Ausbeute an Terpolymer 23,3 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass alle drei Monomere eingefügt waren, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  39 000 war und das  $M_n$  19 350 war.

## Polymerisationsbeispiel 36

[0087] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 16,0 g (170 mmol) Norbornen und 5-Methylnorbornen (4,58 g, 42,5 mmol) in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Katalysator C (0,0535 g, 0,106 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,17 MPa (300 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen-Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Terpolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei 80°C) betrug die Ausbeute an Terpolymer 17,8 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass alle drei Monomere eingefügt waren, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  13 100 war und das  $M_n$  7900 war.

## Polymerisationsbeispiel 37

[0088] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g (425 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde dann Bis(cyclopentadien)nickel(0) (0,244 g, 0,88 mmol) in Toluol (4 ml) gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von Hexafluoracetylaceton (0,14 ml, 1,0 mmol). Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 1,82 MPa (250 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 1 Stunde, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Copolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei 80°C) betrug die Ausbeute an Copolymer 6,5 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass das Produkt ein Copolymer von Ethylen und Norbornen war, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  15 200 war und das  $M_n$  9500 war. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 210°C.

## Polymerisationsbeispiel 38

[0089] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g (425 mmol) Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und die gerührte Lösung wurde mit Ethylen gesättigt. Bis(cyclopentadien)nickel(0) (0,244 g, 0,88 mmol) in Toluol (4 ml) und Hexafluoracetylaceton (0,14 ml, 1,0 mmol) wurden 10 Minuten lang bei Umgebungstemperatur vorvermischt und dann in den Reaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,86 MPa (400 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 1 Stunde, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde. Das Copolymer-Produkt fiel aus der Lösung aus und wurde filtriert und mit einem Überschuss an Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen zu einem konstanten Gewicht (über Nacht in einem Vakuumofen bei 80°C) betrug die Ausbeute an Copolymer 2,14 g. Durch Protonen-NMR wurde bestätigt, dass das Produkt ein Copolymer von Ethylen und Norbornen (77 Mol-% Norbornen und 23 Mol-% Ethylen) war, und die GPC-Daten ergaben, dass das  $M_w$  15 700 war und das  $M_n$  6500 war. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 192°C.

## Polymerisationsbeispiel 39

[0090] In einen sauberen, trockenen 80 ml Edelstahlreaktor wurden 0,0409 g (0,149 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel(0) unter Argon gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von 2 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde. Dann wurden 0,0472 g (0,148 mmol) Acetylmethyltriphenylphosphoran (Fluka) und 2 ml Toluol eingeführt, und nach einem mehrere Minuten andauerndem Rühren wurden 40 ml einer 0,702 g/ml Toluol-Lösung von Norbornen (insgesamt 0,3 mol; NB/Ni-Stoffmengenverhältnis: ~2000) gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 10 atm. (~140 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein 70stündiges Fortsetzen der Umsetzung, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen Druck (der auf ~5 atm. abgefallen war) entspannt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an Methanol gegossen wurde. Das Polymer wurde anschließend filtriert und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war 14 g;  $M_w$  = 144 000 und  $M_n$  = 65 200. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, dass 57 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur (DSC) betrug 138°C.

## Polymerisationsbeispiel 40

[0091] In einen sauberen, trockenen 80 ml Edelstahlreaktor wurden 0,025 g (0,091 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel unter Argon gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von 2 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde. Dann wurden 0,0289 g (0,091 mmol) Acetylmethyltriphenylphosphoran und 2 ml Toluol eingeführt, und nach einem mehrere Minuten andauerndem Rühren wurden 36,5 ml einer Toluol-Lösung von Norbornen (insgesamt 0,272 mol; NB/Ni-Stoffmengenverhältnis: ~3000) gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 14 atm. (~200 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein 20stündiges Fortsetzen der Umsetzung, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen Druck (der auf ~9,5 atm. abgefallen war) entspannt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an Methanol gegossen wurde. Das Polymer wurde anschließend filtriert und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war 13,75 g;  $M_w$  = 62 800 und  $M_n$  = 22 000. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, dass das Copolymer 59 Mol-% Ethylen enthielt. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 132°C.

## Polymerisationsbeispiel 41

[0092] In ein sauberes trockenes Schlenk-Rohr wurden 0,182 g (0,393 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel und 0,125 g Acetylmethyltriphenylphosphoran unter Argon gegeben, anschließend erfolgte die Zugabe von 16 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde. Die Konzentration der sich ergebenden Lösung war 0,0246 mmol/ml. Dann wurden 1,87 ml dieser Lösung in einen 80 ml Reaktor eingeführt, anschließend erfolgte die Zugabe von 36,5 ml einer Toluol-Lösung von Norbornen von 0,702 g/ml (insgesamt 0,272 mol NB; NB/Ni-Stoffmengenverhältnis: 5900). Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 14 atm. (~200 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein 40stündiges Fortsetzen der Umsetzung, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen Druck entspannt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an Methanol gegossen wurde. Das sich ergebende Polymer wurde anschließend filtriert und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war 11,9 g;  $M_w = 134\ 600$  und  $M_n = 62\ 200$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, dass etwa 60 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 125°C.

## Polymerisationsbeispiel 42

[0093] Zu dem Rest der Lösung des Komplexes  $\{Ni[PPh_2=CHC(O)Me](Ph)\}$ , der im Beispiel 41 hergestellt wurde, wurden 3,2 ml einer 0,702 g/ml Lösung von Norbornen in Toluol gegeben. Die klare gelbe Lösung wurde 5 Tage in einem Schlenk-Rohr aufbewahrt. Dann wurden 5,2 ml dieser Lösung (0,0486 mmol Ni) und 36,5 ml einer 0,702 g/ml Lösung von Norbornen in Toluol (insgesamt 0,297 mol, NB/Ni-Stoffmengenverhältnis: 6100) in einen sauberen, trockenen 80 ml Edelstahlreaktor gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 14 atm. (~200 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein 72stündiges Fortsetzen der Umsetzung, wobei nach dieser Zeitspanne der Ethylen Druck entspannt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an Methanol gegossen wurde. Das sich ergebende Polymer wurde anschließend filtriert und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war 9,7 g;  $M_w = 39\ 250$  und  $M_n = 21\ 600$ . Durch NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, dass 60 Mol-% Ethylen eingefügt wurden. Die Glasübergangstemperatur wurde durch DSC bestimmt und betrug 126°C.

## Polymerisationsbeispiel 43

[0094] In einen trockenen 50 ml Kolben wurden 0,2569 g (0,935 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel und 9 ml trockenes Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Argon gegeben, und 0,160 g (0,905 mmol) N-Isobutylsalicylaldimin in 9 ml Toluol wurden allmählich aus einem Tropftrichter zugegeben. Es bildete sich eine rotbraune Lösung. Nach 6 Stunden wurde eine hellbraune Ausfällung in reichlicher Menge ausgeschieden. Toluol wurde abdestilliert, und ein Teil der Ausfällung wurde in 43 ml Hexan gelöst. Die erhaltene grünliche Lösung enthielt ~0,01 mmol Ni/ml. 8 ml dieser Lösung und 2 g (21,3 mmol) Norbornen [NB/Ni = 266] in 2 ml Hexan wurden in einen Reaktor eingeführt, und der letztere wurde mit Ethylen unter einen Druck von 3,7 atm. (53 psig) gesetzt. Dann wurde der Reaktor 4 Stunden lang in einen Thermostat bei 80 °C gelegt. Danach wurde abgekühlt, und der Ethylen Druck wurde entspannt, und die Lösung wurde in einen Überschuss von Methanol gegossen, um das Polymer auszufällen. Das letztere wurde abfiltriert und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Copolymer war 0,16 g, und Protonen-NMR ergab, dass das Copolymer 56 Mol-% Norbornen und 44 Mol-% Ethylen enthielt. Durch DSC wurde gezeigt, dass das Copolymer zwei Glasübergangstemperaturen bei 135°C und 183°C aufwies.

## Polymerisationsbeispiel 44

[0095] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 20,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen. In den Reaktor wurde Katalysator A (0,034 g, 0,048 mmol) in einer minimalen Menge an Toluol gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 0,79 MPa (100 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen Druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Das Filtrat ließ man verdampfen, und zusätzliches Polymer wurde isoliert. Ausbeute 6,5 g;  $M_w$  4000 und  $M_n$  2100. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass etwa 46 Mol-% Ethylen eingefügt wurden.

## Polymerisationsbeispiel 45

[0096] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g Norbornen in 150 ml trockenem

Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und der Reaktor wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurden Bis(cycloocatdien)nickel (0,244 g, 0,88 mmol) in Toluol (4 ml) und anschließend Hexafluoracetylaceton (0,14 ml, 1,0 mmol) gegeben. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 1,82 MPa (250 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen- druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Das Filtrat ließ man verdampfen, und zusätzliches Polymer wurde isoliert. Ausbeute 6,5 g;  $M_w$  15 200 und  $M_n$  9500. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass etwa 22 Mol-% Ethylen und etwa 78 Mol-% Norbornen eingefügt wurden. Das Copolymer wies eine Glasübergangstemperatur von 210°C auf.

#### Polymerisationsbeispiel 46

[0097] In einen sauberen, trockenen 500 ml Edelstahlreaktor wurden 40,0 g Norbornen in 150 ml trockenem Toluol, dem Sauerstoff entzogen wurde, unter Stickstoff gegeben. Die Reaktortemperatur wurde bei Umgebungstemperatur belassen, und der Reaktor wurde mit Ethylen gesättigt. In den Reaktor wurde eine Mischung von Bis(cycloocatdien)nickel (0,244 g, 0,88 mmol) und Hexafluoracetylaceton (0,14 ml, 1,0 mmol) in Toluol (2 ml) gegeben. Der Reaktor wurde zuerst 10 Minuten lang stehengelassen. Dann wurde der Reaktor mit Ethylen unter einen Druck von 2,86 MPa (400 psig) gesetzt. Man ermöglichte ein Fortschreiten der Umsetzung während einer Zeitspanne von 2 Stunden, wobei der Ethylen- druck nach dieser Zeitspanne entspannt wurde, der Reaktor abgesenkt wurde, und die Lösung in einen Überschuss an MeOH gegeben wurde, um das Polymer auszufällen, das anschließend filtriert und über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Das Filtrat ließ man verdampfen, und zusätzliches Polymer wurde isoliert. Ausbeute 2,14 g;  $M_w$  = 17 700 und  $M_n$  = 8400. Durch NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass etwa 26 Mol-% Ethylen und etwa 74 Mol-% Norbornen eingefügt wurden. Das Copolymer wies eine Glasübergangstemperatur von 224°C auf.

#### Polymerisationsbeispiele 47 bis 49

[0098] In den in der folgenden Tabelle aufgeführten Beispielen wurde die Arbeitsweise des Beispiels 4 befolgt. In jedem Fall wurde Katalysator C verwendet. Die verwendete Menge an Norbornen ist aufgeführt, und das Norbornen wurde in dem angegebenen Lösungsmittel auf ein Gesamtvolumen von 150 ml verdünnt. Das Stoff- mengenverhältnis von Norbornen zu Katalysator ist aufgeführt, ebenso die Reaktionstemperatur.



Beispiel, Nr.	Tempe- ratur, °C	Katalysator-Ver- hältnis (NB: Ni)	NB/Et, g/psi*	Lösungs- mittel	Ausbeute, g	Mol-% NB im Copoly- mer	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	T <sub>g</sub> , °C
47	RT	2000:1	20/100	Toluol	6,81	44	30 179	60 883	110
48	RT	1000:1	20/100	Toluol	16,73	43			
49	RT	500:1	20/100	Toluol	23,42	44	25 193	50 488	
50	RT	4000:1	20/100	Toluol	3,3	47	33 644	66 500	
51	5	2000:1	20/100	Toluol	1,66	46	32 920	55 863	
52	10	2000:1	20/100	Toluol	3,78	44	37 478	74 834	
53	15	2000:1	20/100	Toluol	9,74	43	32 100	70 194	
54	20	2000:1	20/100	Toluol	8,1	44	41 541	80 915	
55	35	2000:1	20/100	Toluol	1,61	36	22 407	49 928	
56	45	2000:1	20/100	Toluol	1,15	51	17 677	48 878	
57	RT	2000:1	40/100	Toluol	15,74	48	29 036	74 795	
58	RT	2000:1	60/100	Toluol	20,16	49	38 965	85 755	
59	RT	2000:1	80/100	Toluol	23,25		45 145	83 939	

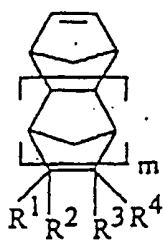
\* 1 psi = 6894,76 Pa

Beispiel, Nr.	Tempe- ratur, °C	Katalysator-Ver- hältnis (NB:Ni)	NB/Et, g/psi*	Lösungs- mittel	Ausbeute, g	Mol-% NB im Copoly- mer	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	T <sub>g</sub> , °C
60	RT	2000:1	100/100	Toluol	28,15		42 767	78 695	135,1
61	RT	2000:1	20/50	Toluol	3,12	52	29 108	74 337	
62	RT	2000:1	20/150	Toluol	20	40	27 425	55 133	89,3
63	RT	2000:1	20/200	Toluol	28,43	33	21 370	44 716	60,4
64	RT	2000:1	20/300	Toluol	34,02	26	21 077	39 970	83,9; 32,1
65	15	2000:1	100/150	Toluol	56,25	48	40 310	85 577	122,5
66	20	2000:1	100/150	Toluol	50,8	47	38 907	75 986	126,3
67	RT	2000:1	100/150	Toluol	35,46	48	35 910	66 735	130,4
68	RT	2000:1	20/100	Xylol	8,8		30 956	63 806	
69	RT	2000:1	20/100	Mesitylen	5,34		41 785	85 192	

\* 1 psi = 6894,76 Pa

**Patentansprüche**

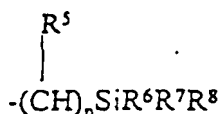
1. Verfahren zur Herstellung eines im Wesentlichen amorphen Copolymers aus Ethylen und wenigstens einem Monomer vom Norbornen-Typ der Struktur:



wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander folgendes darstellen:

Wasserstoff, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl, aromatische oder gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen; einen funktionellen Substituenten, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-OR$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-C(O)R$  und  $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ,  $-(CH_2)_nC(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ ,  $-(CH_2)_nC(R)_2CH(C(O)OR)_2$ , wobei  $R$  Wasserstoff oder lineares und verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl darstellt;

oder einen Silyl-Substituenten, die wie folgt dargestellt wird:



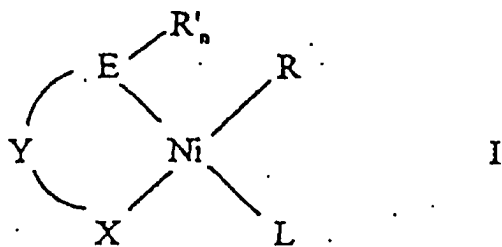
wobei  $R^5$  unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander folgendes darstellen: Halogen, das aus Brom, Chlor, Fluor und Iod ausgewählt ist, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkyl, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkoxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylcarbonyloxy, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{20}$ )-Alkylperoxy, substituiertes oder unsubstituiertes ( $C_6$ - $C_{20}$ )-Aryloxy; wobei jedes von  $R^1$  und  $R^2$  oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen genommen eine ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkylidenyl-Gruppe bilden kann;

$m$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist;

$n$  eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

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

wobei das Verfahren die Polymerisation der Monomere in Gegenwart eines neutralen Nickel-Katalysators umfasst, der durch die Formel:



dargestellt wird, in der  $Y$  eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette ist, die 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthält, wobei zwei benachbarte Kohlenstoffatome Teil einer cyclischen Struktur bilden können,

$X$  O oder S ist;

$E$  P, As, Sb, N oder O ist;

$R$  und  $R'$  unabhängig voneinander N oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest sind;

$n$  0, 1 oder 2 ist, und

$L$  ein Ligand ist, der das Heteroatom P, N oder O trägt, oder alternativ dazu  $R$  und  $L$  zusammen Teil einer chelatbildenden Struktur ausmachen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem

$L$  ein schwach koordinierender Ligand ist;

$E$  Phosphor ist;

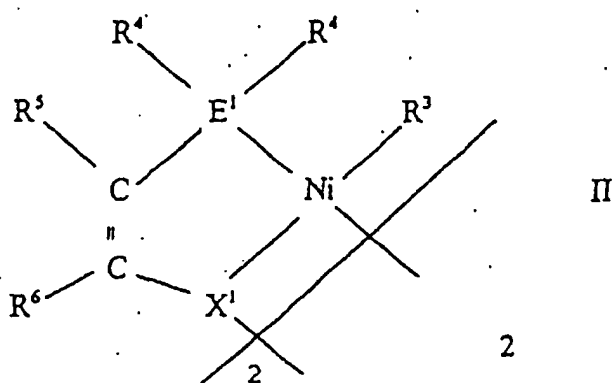
jeder aus  $R$  und  $R'$  ausgewählte Rest eine Aryl- oder Alkylgruppe ist;

$X$  Sauerstoff ist,

und die Polymerisation in einem Verdünnungsmittel durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, in dem  $L$  ein Triphenylphosphinoxid oder Pyridin ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, in dem der neutrale Nickel-Katalysator eine Dinickel-Verbindung der Formel:

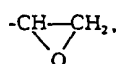


ist, in der  $R^3$  und jedes  $R^4$  unabhängig voneinander H oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest sind;

$X^1$  O oder S ist,

$E^1$  P, As oder Sb ist, und

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander H, ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NHR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,



,  $-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M_2$  und  $-P(O)(OR^2)_2M$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $R^1$  unabhängig N oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $R^2$  unabhängig ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $R^5$  und  $R^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $C_{5-8}$ -, heterocyclischen  $C_{5-8}$ - oder aromatischen  $C_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, in dem

$R^3$  Phenyl, Pentafluorphenyl oder Methyl ist;

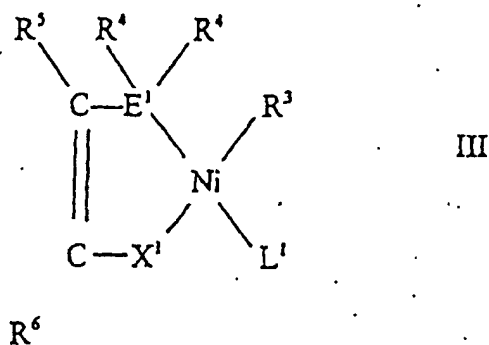
$R^4$  Phenyl, Isopropyl oder Cyclohexyl ist;

$X^1$  Sauerstoff ist;

$E^1$  Phosphor ist, und

$R^5$  Wasserstoff oder die Gruppe  $-SO_3M$  ist, in der M Natrium oder Kalium ist,  $R^6$  Phenyl ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, in dem der neutrale Nickel-Katalysator eine Nickel-Verbindung der Formel:

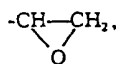


ist, in der  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander H oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest sind;

$X^1$  O oder S ist,

$E^1$  P, As oder Sb ist, und

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander H, ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus:  $-OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NHR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,



$-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ,  $-\text{OSi}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$  und  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_2\text{M}$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $\text{R}^1$  unabhängig H oder ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $\text{R}^2$  unabhängig ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $\text{C}_{5-8}$ -, heterocyclischen  $\text{C}_{5-8}$ - oder aromatischen  $\text{C}_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist, und L' ein schwach koordinierender Ligand ist, oder  $\text{R}^3$  und L' zusammen genommen eine Gruppe der Struktur:



$\text{O}=\text{C}-\text{R}''$

bilden, in der  $\text{R}''$  H, ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder ein -Oxykohlenwasserstoffrest oder  $\text{N}(\text{R}^2)_2$  ist, wobei jedes  $\text{R}^2$  unabhängig ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, in dem

$\text{R}^3$  Phenyl, Pentafluorphenyl oder Methyl ist;

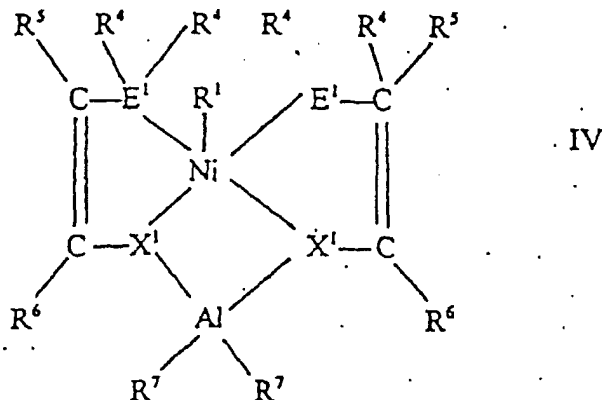
$\text{R}^4$  Phenyl, Isopropyl oder Cyclohexyl ist;

$\text{X}^1$  Sauerstoff ist;

$\text{E}^1$  Phosphor ist, und

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Gruppe  $-\text{SO}_3\text{M}$  sind, in der M Natrium oder Kalium ist, L' ein Triphenylphosphin, Triphenylphosphinmethylenylid oder Pyridin ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der neutrale Nickel-Katalysator eine Nickel-Verbindung der Formel:

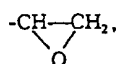


ist, in der jedes  $\text{R}^4$  unabhängig H oder ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist;

$\text{X}^1$  O oder S ist,

$\text{E}^1$  P, As oder Sb ist, und

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander H, ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-\text{OR}^2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ ,  $-\text{SR}^2$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{SOR}^2$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_{2-y}(\text{R}^1)_y$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NHR}^2$ ,  $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ ,

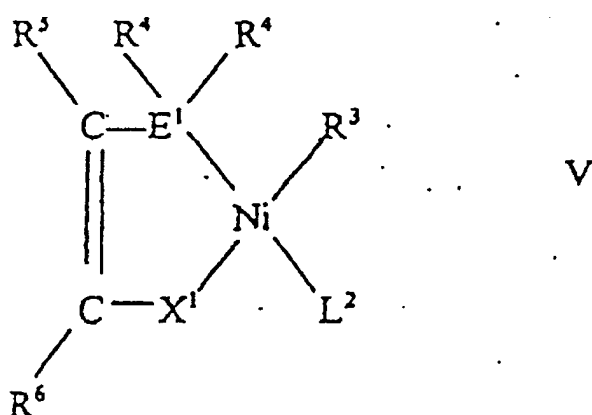


$-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ,  $-\text{OSi}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$  und  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_2\text{M}$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $\text{R}^1$  unabhängig H oder ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $\text{R}^2$  unabhängig ein  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $\text{C}_{5-8}$ -, heterocyclischen  $\text{C}_{5-8}$ - oder aromatischen  $\text{C}_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist;

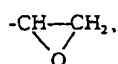
R<sup>1</sup> und jedes R<sup>2</sup> unabhängig voneinander H, -OSi(R''')<sub>3</sub>, C<sub>1-20</sub>-Alkyl oder -Oxyalkyl, C<sub>6-20</sub>-Aryl, -Alkaryl, -Aralkyl oder -Oxyaryl, -N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei R<sup>2</sup> wie oben definiert ist, oder Halogen sind, oder beide R<sup>7</sup>-Gruppen zusammen genommen ein fünf- bis achtegliedriger heterocyclischer Ring sind, wobei das Heteroatom aus O, N und S ausgewählt ist; und  
jedes R''' unabhängig C<sub>1-20</sub>-Alkyl oder -Oxyalkyl, C<sub>6-20</sub>-Aryl, -Alkaryl, -Aralkyl oder -Oxyaryl ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, in dem  
E<sup>1</sup> Phosphor ist;  
X<sup>1</sup> Sauerstoff ist;  
R<sup>4</sup> Phenyl, Isopropyl oder Cyclohexyl ist;  
R<sup>5</sup> Wasserstoff oder die Gruppe -SO<sub>3</sub>M ist, in der M Natrium oder Kalium ist;  
R<sup>6</sup> Phenyl ist, und  
jedes von R<sup>1</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Isobutyl oder Octyl ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der neutrale Nickel-Katalysator eine Mischung ist, umfassend  
(i) eine Nickel-Verbindung der Formel:



in welcher jedes  $R^4$  unabhängig H oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist;  
 $X^1$  O oder S ist;  
 $E^1$  P, As oder Sb ist;  
 $L^2$  ein stark koordinierender Ligand ist, und  
 $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander H, ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NHR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,



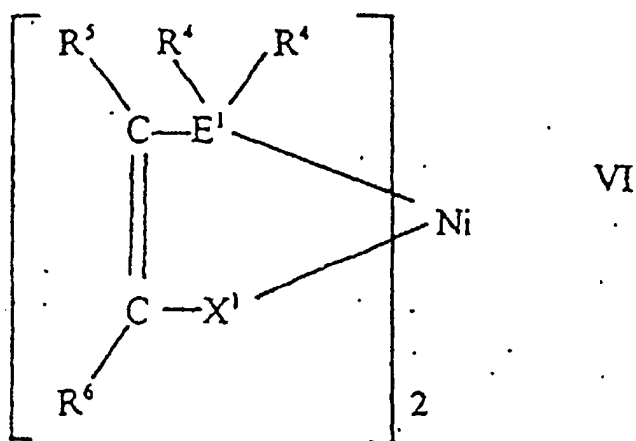
-Si(OR<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>x</sub>, -OSi(OR<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>x</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> und -P(O)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>M, wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes R<sup>1</sup> unabhängig H oder ein C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffrest ist, jedes R<sup>2</sup> unabhängig ein C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen C<sub>5-8</sub>-, heterocyclischen C<sub>5-8</sub>- oder aromatischen C<sub>6-14</sub>-Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist;

(ii) eine Akzeptor-Verbindung, die mit L<sup>2</sup> reagieren kann.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, in dem  $L^2$  ein stark koordinierender Ligand ist, der aus Phosphiten und Phosphinen ausgewählt ist, und die Akzeptor-Verbindung aus Nickeldicyclooctadien, Bis(ethylen)rhodiumacetylacetonat ausgewählt ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der neutrale Nickel-Katalysator eine Mischung ist, umfassend

(i) eine Nickel-Verbindung der Formel:



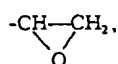
in der jedes  $R^4$  unabhängig H oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist,

$X^1$  O oder S ist,

$E^1$  P, As oder Sb ist, und

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander H, ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus:

$-OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NHR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,



$-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3$ ,  $-PO_3M_2$  und  $-P(O)(OR^2)_2M$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $R^1$  unabhängig N oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $R^2$  unabhängig ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $R^5$  und  $R^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $C_{5-8}$ , heterocyclischen  $C_{5-8}$  oder aromatischen  $C_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist; und

(ii) eine geeignete Alkylierungs- oder Arylierungsverbindung.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, in welchem

$E^1$  Phosphor ist;

$X^1$  Sauerstoff ist;

jedes  $R^4$  unabhängig Phenyl, Isopropyl oder Cyclohexyl ist;

$R^5$  Wasserstoff oder die Gruppe  $-SO_3M$  ist, in der M Natrium oder Kalium ist; und

$R^6$  Phenyl ist; und

die Alkylierungs- oder Arylierungsverbindung Methyljodid, Ethyljodid, (ii) Phenyljodid, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triphenylaluminium, Dimethyl(1,5-cyclooctadien)platin(II), Dimethylbis(phosphin)nickel oder Diphenylbis(phosphin)nickel ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, in dem  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander ein funktioneller Substituent sind, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-OR$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-C(O)R$  und  $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ,  $-(CH_2)_nC(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ ,  $-(CH_2)_nC(R)_2CH(C(O)OR)_2$ , und R und L zusammen Teil einer chelatbildenden Struktur bilden, wobei in diesem Fall L eine C=C-Doppelbindung sein kann.

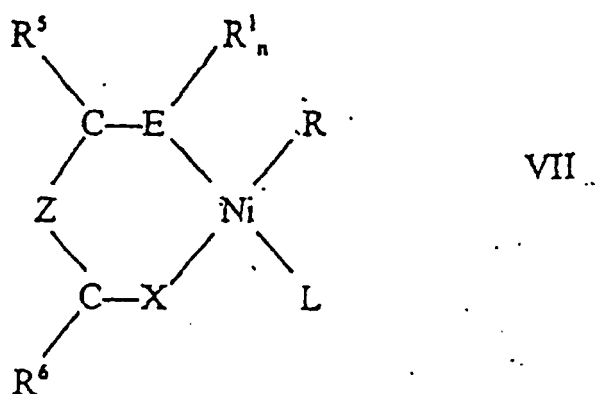
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, in welchem der funktionelle Substituent an dem Monomer vom Norbornentyp eine Silylgruppe ist.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, in welchem die Silylgruppe aus Trialkoxysilylgruppen ausgewählt ist.

17. Verfahren gemäß Anspruch 14, in welchem die funktionellen Substituenten Alkylestergruppen und Acetatgruppen von NB-Methanol sind.

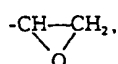
18. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der Katalysator in situ hergestellt wird.

19. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der neutrale Nickel-Katalysator eine Verbindung der Formel:



ist, in der Z eine Doppelbindung oder ein Kohlenstoffatom ist, das ein oder zwei Wasserstoffatome oder ein oder zwei  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffgruppen enthält, mit der Maßgabe, dass eine oder beide Kohlenwasserstoffgruppen mit dem Kohlenstoffatom, das Z benachbart ist, eine cyclische Struktur bilden können;

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander H, ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder eine funktionelle Gruppe sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus:  $-OR^2$ ,  $-Cl$ ,  $-CO_2R^2$ ,  $-CO_2M$ ,  $-C(O)N(R^1)_2$ ,  $-C(O)R^2$ ,  $-SR^2$ ,  $-SO_2R^2$ ,  $-SOR^2$ ,  $-O-SO_2R^2$ ,  $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$ ,  $-CN$ ,  $-NHR^2$ ,  $-N(R^2)_2$ ,



$-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M_2$  und  $-P(O)(OR^2)_2M$ , wobei M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, quartäres Ammonium, Phosphonium oder Arsonium ist, y 0, 1 oder 2 ist, jedes  $R^1$  unabhängig N oder ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, jedes  $R^2$  unabhängig ein  $C_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  $R^5$  und  $R^6$  zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen substituierten oder unsubstituierten, alicyclischen  $C_{5-8}$ -, heterocyclischen  $C_{5-8}$ - oder aromatischen  $C_{6-14}$ -Ring darstellen, wobei das Heteroatom des heterocyclischen Rings aus O, N und S ausgewählt ist.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19, in welchem der neutrale Nickel-Katalysator folgendes umfasst:

- (a) eine Nickel-Verbindung, in der L ein stark koordinierender Ligand ist, und
- (b) eine Akzeptor-Verbindung, die mit dem Liganden L reagieren kann oder denselben koordinieren kann.

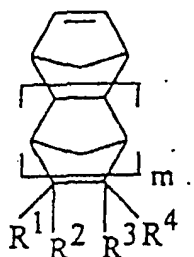
21. Verfahren gemäß Anspruch 19, in dem Z eine C=C-Doppelbindung ist.

22. Verfahren gemäß Anspruch 19, in dem Z eine Kohlenwasserstoffgruppe ist.

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, in dem die Kohlenwasserstoffgruppe einen Rest  $-CH-$ ,  $-CF-$  enthält.

24. Verfahren gemäß Anspruch 22, in dem Z eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mit dem Kohlenstoffatom, das Z benachbart ist, eine cyclische Struktur bildet.

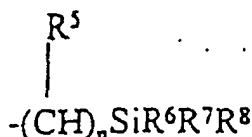
25. Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und wenigstens einem Monomer vom Norbornen-Typ, das die Struktur



aufweist, worin  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander folgendes darstellen: Wasserstoff, lineares oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl, aromatische oder gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen; einen funktionellen Substituenten, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-OR$ ,  $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ,  $-(CH_2)_n-C(O)R$  und  $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ,  $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ ,  $(CH_2)_n-C(R)_2CH(C(O)OR)_2$ , wobei R Was-



serstoff oder lineares und verzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl darstellt; oder einen Silyl-Substituenten, die wie folgt dargestellt wird:



wobei R<sup>5</sup> unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander folgendes darstellen: Halogen, das aus Brom, Chlor, Fluor und Iod ausgewählt ist, lineares oder verzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl, lineares oder verzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkoxy, lineares oder verzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkylcarbonyloxy, lineares oder verzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkylperoxy, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-Aryloxy; wobei jedes von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen genommen eine (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkylidenyl-Gruppe bilden kann;

m eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist;

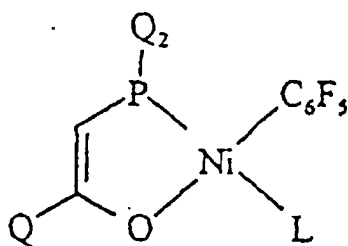
n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit den zwei Ring-Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine gesättigte cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei diese cyclische Gruppe mit wenigstens einem Rest von R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> substituiert sein kann;

wobei das Verfahren die Durchführung der Polymerisation in Gegenwart eines neutralen Nickel-Katalysators umfasst, der einen zweizähligen Liganden trägt, welcher das Nickel über zwei Heteroatome und eine Kohlenwasserstoffgruppe chelatisiert.

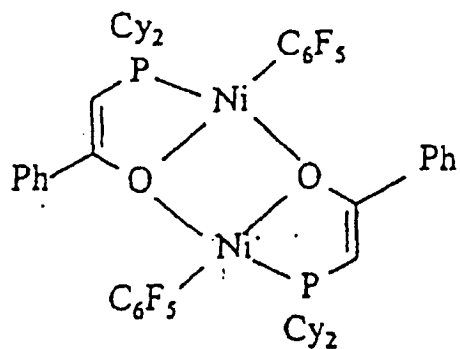
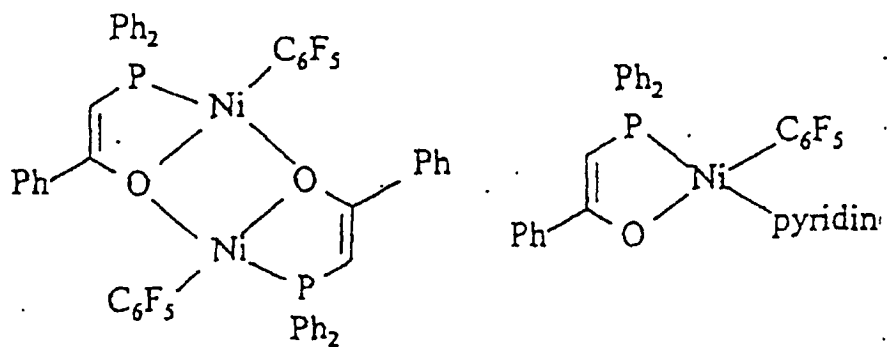
26. Verfahren gemäß Anspruch 25, in welchem das Monomer vom Norbornen-Typ ein funktional-substituiertes Norbornen ist.

27. Katalysator, der durch die Struktur:



dargestellt wird, in der Q eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, und L ein Zweielektronendonor-Ligand ist.

28. Katalysator gemäß Anspruch 27, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus:



wobei Cy Cyclohexyl darstellt.

29. Zusammensetzung, die den Katalysator gemäß den Ansprüchen 27 oder 28 umfasst.
30. Zusammensetzung gemäß Anspruch 29, die weiterhin einen Träger umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen