



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 25 386 T2** 2006.09.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 237 954 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 25 386.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/28920**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 972 276.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/032723**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.10.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.09.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**431803**                      **01.11.1999**                      **US**

(73) Patentinhaber:

**W.R. Grace & Co.-Conn., Columbia, Md., US**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner, 70174 Stuttgart**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**SHIH, Keng-Yu, Columbia, MD 21044, US**

(54) Bezeichnung: **AKTIVE, HETEROGENE, GETRÄGERTE BI- ODER TRI-DENDATE POLYMERISATIONS-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**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft für die Olefinpolymerisation geeignete Katalysatorzusammensetzungen, Verfahren zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinprodukten unter Verwendung der in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzungen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Katalysatorzusammensetzung, die aus einer Mischung aus einer nicht zu den Alumoxanen gehörenden Aluminiumverbindung, einem anorganischen Oxid und einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex oder einem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex besteht. Die Zusammensetzung wird durch im wesentlichen gleichzeitiges Mischen der Aluminiumverbindung mit einem anorganischen Oxid und mit dem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex und/oder dem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex in bestimmten vorgeschriebenen Anteilen hergestellt, wie hierin nachstehend vollständig beschrieben. Es wurde unerwarteterweise gefunden, daß die in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzungen eine hohe katalytische Aktivität aufweisen und bei der Polymerisation von Olefinverbindungen ohne Reaktor fouling hochmolekulare Produkte mit der gewünschten körnigen Polymormorphologie produzieren können.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Im Stand der Technik sind Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen gut etabliert. Die Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren, beispielsweise den durch Aktivierung eines Titanhalogenids mit einer metallorganischen Verbindung (z.B. Trialkylaluminium) hergestellten, bildet die Grundlage für zahlreiche kommerzielle Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen. In bestimmten Fällen sind die aktiven Komponenten des Ziegler-Natta-Katalysators vor dem Eintragen in die Reaktionszone in einen Träger, wie ein anorganisches Oxid (z.B. Siliciumoxid) einimpregniert worden (siehe Macromol. Symp., 1995, 89, 563).

**[0003]** Im letzten Jahrzehnt sind Metallocen-Olefinpolymerisationskatalysatoren entwickelt worden. Bei diesen Systemen verwendet man in der Regel eine ein Metall der Gruppe IV-B enthaltende Verbindung mit mindestens einer an ein Übergangsmetallatom koordinierten Cyclopentadienylgruppe, wie beispielsweise Cyclopentadien- und Bis(cyclopentadienyl)übergangsmetallverbindungen, und einen Aktivator, wie ein Aluminoxan oder eine Bor- oder Boratverbindung.

**[0004]** Metallocenkatalysatoren können entweder als sogenannte „neutrale Metallocene“ unter Verwendung eines Alumoxans, wie Methylalumoxan, als Cokatalysator oder als sogenannte „kationische Metallocene“, die als Gegenion zu einem kationischen Metallzentrum des Metallocens ein stabiles und lose gebundenes nicht-koordinierendes Anion enthalten. Kationische Metallocene werden in den US-Patentschriften 5,064,802; 5,225,500; 5,243,002; 5,321,106; 5,427,991 und 5,643,847 sowie EP 426 637 und EP 426 638 beschrieben.

**[0005]** Die US-PS 5,241,025 lehrt ein Katalysatorsystem mit einer Aktivator-Komponente aus einem ein Element der Gruppe III-A enthaltenden Aktivator. Dieser Aktivator reagiert mit einem Liganden des Gruppe-IV-B-Metallocenkomplexes und einem sperrigen und mit dem entstandenen Gruppe-IV-B-Übergangsmetallkation nicht koordinierbaren Anion. Ganz ähnlich lehrt die US-PS 5,198,401 die Herstellung einer ionischen Katalysatorzusammensetzung unter Verwendung eines Bis(cyclopentadienyl)-Gruppe-VI-B-Metallkomplexes und eines borhaltigen Aktivators. Beide obengenannte Lehren betreffen homogene Metallocen-Polyolefinkatalysatorsysteme.

**[0006]** Ein anderer weithin verwendeter Aktivator für Metallocenkatalysatorsysteme sind Aluminoxane. Diese Verbindungen sind oligomere oder polymere Aluminiumoxyverbindungen, die Ketten von alternierenden Aluminium- und Sauerstoffatomen mit Alkylgruppen an den Aluminiumatomen enthalten. Die Aluminoxane werden normalerweise durch Umsetzung von Wasser und einem Aluminiumalkyl, das auch eine Halogen- oder Alkoxygruppe enthalten kann, hergestellt, wie in EP-A-338,044 beschrieben. Als Aluminoxan ganz besonders bevorzugt ist Methylaluminoxan (MAO). Übergangsmetallkatalysatoren erfordern zur Erzielung einer kommerziell geeigneten Aktivität bekanntlich große Aktivator-mengen (z.B. ein Al/Übergangsmetall-Molverhältnis von etwa 500 oder mehr). Herkömmlicherweise werden diese Aktivatoren normalerweise separat hergestellt und dann mit der Katalysatorvorläuferverbindung vereinigt. Derartige Aktivatoren sind teuer und aufgrund ihrer pyrophoren Eigenschaften und ihres instabilen Charakters schwer zu handhaben. Außerdem ist es schwierig, mit diesen Aktivatoren gebildete Katalysatorsysteme effektiv auf einem Träger zu verankern oder zu immobilisieren, so daß die Katalysatoren leicht wieder aus dem Träger herausgelöst oder ausgelaugt werden, was Fouling

im Polymerisationsreaktor verursacht.

**[0007]** In einigen Patentschriften wird die Herstellung von Aluminoxanen aus einer Aluminiumalkylverbindung und Siliciumoxidhydrat beschrieben. So lehrt die US-PS 4,904,631 die Herstellung eines Aluminoxan-Aktivators aus einem Trialkylaluminium mit Siliciumoxid mit 6 bis 20 Gew.-% Wasser. Der anfänglich gebildete Aktivator wird dann mit einer Verbindung eines frühen Übergangsmetalls zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung mit geringer Aktivität verwendet. Ganz ähnlich wird in der US-PS 5,008,228 ein Aluminiumcokatalysator aus einem Aluminiumalkyl und einem Siliciumoxid mit 10 bis 50 Gewichtsprozent Wasser hergestellt. Das gebildete Aluminoxan wird zu einer Metallocenverbindung gegeben, wodurch ein heterogener Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bereitgestellt wird. Die US-PS 5,629,253 lehrt, daß Siliciumoxidhydrat mit einem Aluminiumalkyl in einer solchen Menge, daß sich ein Metall/Wasser-Molverhältnis von mehr als 0,7 ergibt, umgesetzt werden sollte und der Wassergehalt des Siliciumoxids etwa 7 bis 15 Gewichtsprozent betragen sollte, um ein gewünschtes Aluminoxan bereitzustellen, welches dann mit einer Metallocenverbindung vereinigt werden kann.

**[0008]** Bekannte Nachteile derartiger Katalysatorsysteme sind die erforderliche Verwendung von Aluminoxan in großen Mengen zur Bereitstellung eines Katalysators mit geeigneter Aktivität, die Notwendigkeit, in einem mehrschrittigen Verfahren zunächst das Aluminoxan herzustellen und es dann mit bestimmten Katalysatorverbindungen umzusetzen, die Empfindlichkeit des Metallocens gegenüber üblicherweise anzutreffenden Verunreinigungen und die schlechte Morphologie des resultierenden Polymerprodukts.

**[0009]** In letzter Zeit hat sich viel Interesse auf die Verwendung von Katalysatorzusammensetzungen auf Basis von späten Übergangsmetallen (z.B. Fe, Co, Ni oder Pd) und zwei- und dreizähligen Liganden konzentriert, da sie eine geringe Elektrophilie und demzufolge eine verbesserte Toleranz gegenüber polaren Funktionalitäten aufweisen. Repräsentative Offenbarungen derartiger Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen finden sich in der US-PS 5,880,241 und den daraus hervorgegangenen Teilmeldungen US-PS 5,880,323, 5,866,663, 5,886,224 und 5,891,963 und den internationalen PCT-Anmeldungen PCT/US98/00316, PCT/US97/23556, PCT/GB99/00714, PCT/GB99/00715 und PCT/GB99/00716. Diese Metallverbindungen weisen bei Verwendung mit großen Mengen an Aluminoxan-Aktivatoren zur Erzeugung der kationischen Katalysatorspezies in der Regel eine gute Aktivität auf. Das Vorliegen großer Aluminoxanmengen in derartigen Systemen verursacht jedoch das Auftreten von Kettenübertragungsreaktionen und somit die überwiegende Bildung von niedermolekularen Oligomerprodukten.

**[0010]** Zur Evaluierung eines Katalysatorsystems wird eine Reihe von Faktoren verwendet, wie seine Aktivität, d.h. die zur wirtschaftlichen Umwandlung einer gegebenen Olefinmenge erforderliche Katalysatormenge, die Produktumwandlungszeit und die Produktausbeute. Andere Faktoren, die die Wahl kommerzieller Ausführungsformen beeinflussen, sind des weiteren die Stabilität und leichte Handhabbarkeit von Katalysatorkomponenten und dem resultierenden System. So sind beispielsweise Koordinationskatalysatoren extrem feuchtigkeits- und luftempfindlich, und ihre Aktivität wird durch derartige Elemente stark verringert oder zerstört. Kommerzielle Berücksichtigung findet überdies die Verwendbarkeit eines Katalysatorsystems, insbesondere eines Koordinationskatalysators, als heterogener Katalysator. Derartige Systeme werden bei Suspensionspolymerisationsverfahren verwendet, bei denen das Monomer, der Katalysator und das Verdünnungsmittel dem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden und das so hergestellte feste Polymerprodukt periodisch abgezogen wird.

**[0011]** Somit ist man nach wie vor auf der Suche nach der Entwicklung eines Koordinationskatalysatorsystems, vorzugsweise eines heterogenen Koordinationskatalysatorsystems, das eine hohe Katalysatoraktivität zeigt, frei von Reaktor fouling ist, Polymerprodukte mit guter Polymermorphologie produziert und zugleich sehr verfahrensfreundlich (z.B. leicht herzustellen) und kostengünstig herzustellen ist.

**[0012]** Außerdem bestand ein besonderer Bedarf an der Entdeckung von Verbindungen, die weniger desaktivierungsempfindlich und/oder weniger gefährlich sind und immer noch als aktivierende Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen geeignet sind.

**[0013]** Es wäre wünschenswert, heterogene Polymerisationskatalysatorzusammensetzungen mit hoher katalytischer Aktivität zur Herstellung von Olefinpolymeren und -copolymeren bereitzustellen. Es wäre auch wünschenswert, eine derartige Katalysatorzusammensetzung mit hoher katalytischer Aktivität bereitzustellen, bei der die Verwendung von Aluminoxanen nicht notwendig ist. Es wäre weiterhin wünschenswert, die heterogenen Katalysatorzusammensetzungen nach einem einschrittigen Verfahren herzustellen. Überdies wäre es wünschenswert, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, wie Ethylen für sich alleine oder mit höheren Olefinen oder funktionellen Olefinen, unter Verwendung der heterogenen Katalysatorzusammensetzung be-

reitzustellen.

#### KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Katalysatorzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung und Polymerisationsverfahren unter Verwendung der Katalysatorzusammensetzung. Im einzelnen betrifft die vorliegende Erfindung eine durch Inkontaktbringen von i) mindestens einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex, einem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex oder Mischungen davon, ii) einer Aluminiumverbindung und iii) einem anorganischen Oxid in bestimmten Verhältnissen in einer inerten Flüssigkeit hergestellte Katalysatorzusammensetzung.

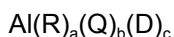
**[0015]** Die resultierende Mischung stellt eine Katalysatorzusammensetzung mit hoher katalytischer Aktivität bereit, die zur Herstellung von hochmolekularen Olefinhomopolymeren und -copolymeren einschließlich von Copolymeren mit einigen Monomereinheiten, die sich aus seitenständigen funktionellen Gruppen zusammensetzen, geeignet ist.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung basiert zum Teil auf der Entdeckung, daß die Aktivierung eines einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplexes und/oder eines einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplexes gegenüber dem Gehalt an erfindungsgemäß verwendeter Aluminiumverbindung sehr empfindlich ist und die Aktivierung durch extrem kleine Mengen der Verbindung induziert wird. Dies hat den Vorteil, die Kosten des Katalysatorsystems weiter zu verringern, und beseitigt die Notwendigkeit von teuren und schwierig zu handhabenden Aluminoxanen oder Borat-Aktivatoren des Standes der Technik. Außerdem basiert die vorliegende Erfindung zum Teil auf der Entdeckung, daß die Immobilisierung des Übergangsmetallkomplexes nach dem in Rede stehenden Verfahren ohne jeglichen speziellen Imprägnierungsschritt erfolgt und die erfindungsgemäße Suspension mit dem aktivierten Katalysator direkt verwendet oder bei einem Olefinpolymerisationsverfahren in situ gebildet werden kann.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0017]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine aus einer Mischung aus mindestens einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex, einem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex oder Mischungen davon, einer Aluminiumverbindung und einem anorganischen Oxid hergestellte Katalysatorzusammensetzung, wie hierin nachstehend vollständig beschrieben. Die Begriffe „zweizählige“ und „dreizählige“ beziehen sich im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und der beigefügten Ansprüche auf Verbindungen, die von einer mit einem Übergangsmetallatom assoziierten Cyclopentadienylgruppe oder mehreren derartigen Gruppen frei sind. Die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung wird durch im wesentlichen gleichzeitiges Inkontaktbringen der obigen Komponenten in vorgeschriebenen Verhältnissen in einer inerten Flüssigkeit zur Bildung einer katalytisch aktiven Mischung hergestellt.

**[0018]** Die Aluminiumverbindungen (Komponente I), die bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können durch die Formel:



worin

Al für ein Aluminiumatom steht;

R jeweils unabhängig voneinander für eine Hydrocarbylgruppe (R) mit eins bis vierundzwanzig, vorzugsweise eins bis acht und besonders bevorzugt drei bis fünf Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl (alle Isomere), Pentyl (alle Isomere), Hexyl (alle Isomere), Heptyl (alle Isomere) oder Octyl (alle Isomere); Aryl, wie Phenyl; und alkylsubstituiertes Aryl, wie Toluyll, 2,6-Dimethylphenyl; und dergleichen und Mischungen davon steht;

Q jeweils unabhängig voneinander für eine Hydrocarbyloxygruppe -OR steht, worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt und O für ein Sauerstoffatom steht;

D jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder ein Halogenatom, wie Chlor (bevorzugt), Brom, Fluor oder Iod, steht;

a, b und c jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 3 stehen, mit der Maßgabe, daß die Summe von a + b + c gleich 3 ist; wiedergegeben werden. Die bevorzugten Aluminiumverbindungen weisen mindestens eine Hydrocarbylgruppe („a“ hat einen Wert von mindestens 1), besonders bevorzugt zwei Hydrocarbylgruppen („a“ hat einen Wert von 2) auf, und ganz besonders bevorzugt sind alle Substituenten Hydrocarbylgruppen („a“ hat einen

Wert von 3).

**[0019]** Beispiele für derartige Aluminiumverbindungen sind Alkylaluminiumverbindungen einschließlich von Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Triisobutylaluminium und dergleichen; Alkylaluminiumalkoxide  $[(R)_aAl(OR)_b]$ , wie Ethylaluminiumdiethoxid, Diisobutylaluminiummethoxid, Di(tert-butyl)aluminiumbutoxid, Diisopropylaluminiummethoxid und dergleichen; Aluminiumalkoxide  $[Al(OR)_b(H)_c]$ , wie Aluminiummethoxid, Aluminiumpropoxid, Aluminiumbutoxid und dergleichen; Alkyl- oder Arylaluminiumhalogenide  $[Al(R)_a(X)_c]$ , wie Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Diisopropylaluminiumdichlorid und dergleichen; Aluminiumhalogenide, wie Aluminiumtrichlorid, Aluminiumdichlorid und dergleichen; Aluminiumaryloxide, wie Aluminiumphenoxid und dergleichen; und gemischte Aryl-, Alkyl- oder Aryloxyalkylaluminiumverbindungen. Die bevorzugten Aluminiumverbindungen weisen mindestens eine Hydrocarbylgruppe (wobei „a“ mindestens 1 ist) auf, und ganz besonders bevorzugt sind alle Substituenten Hydrocarbylgruppen (wobei „a“ 3 ist). Die Hydrocarbylgruppen sind vorzugsweise jeweils aus  $C_1$ - $C_5$ -Alkylgruppen (ganz besonders bevorzugt  $C_3$ - $C_5$ -Alkylgruppen) ausgewählt.

**[0020]** Die Aluminiumverbindung sollte mindestens eine Hydrocarbylgruppe („a“ hat einen Wert von 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 3) aufweisen, wenn der zur Herstellung der in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzung verwendete nachstehend beschriebene einen zweizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex oder einen dreizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex mindestens eine aus einem Halogenatom ausgewählte Ligandengruppe L aufweist. Wenn alle Ligandengruppen L des Übergangsmetallkomplexes aus Hydrocarbylgruppen ausgewählt sind, kann die hier verwendete Aluminiumverbindung in einem derartigen Fall beispielsweise nur aus Hydrocarbyloxy („b“ ist mindestens eins) oder Halogen („c“ ist mindestens eins) oder beiden bestehen. Es ist ganz besonders bevorzugt, daß die Aluminiumverbindung aus Aluminiumtrihydrocarbylverbindungen ausgewählt ist und die Gruppen L aus Halogenen ausgewählt sind.

**[0021]** Die zweite Komponente (Komponente II), die zur Herstellung der in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzung erforderlich ist, ist ein teilchenförmiges anorganisches Oxid, ausgewählt aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Chromoxid, Aluminiumphosphat oder Mischungen davon, wobei Siliciumoxid oder Aluminiumoxid bevorzugt sind und Siliciumoxid ganz besonders bevorzugt ist. Das teilchenförmige Material sollte eine Oberfläche im Bereich von  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET-Stickstoffporosimetrie) aufweisen, wobei  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  besonders bevorzugt sind und  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  ganz besonders bevorzugt sind. Das Porenvolumen der Teilchen kann im Bereich von  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  bis  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$  liegen (Stickstoffabsorption), wobei  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  bis  $2 \text{ cm}^3/\text{g}$  bevorzugt ist. Die Teilchengröße des anorganischen Oxids kann im Bereich von  $0,1 \mu$  bis  $200 \mu$  liegen.

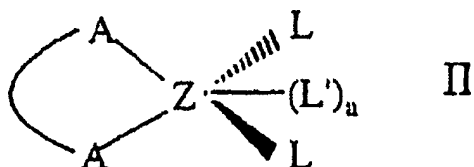
**[0022]** Wenngleich das anorganische Oxid im wesentlichen frei von absorbiertem Wasser ist, sollte es Resthydroxylgruppen an seiner Oberfläche in einer Menge von  $0,01$  bis  $12 \text{ mmol/g}$ , vorzugsweise  $0,1$  bis  $5 \text{ mmol/g}$  und ganz besonders bevorzugt  $0,5$  bis  $4 \text{ mmol/g}$  aufweisen. Die Hydroxylfunktionalität kann nach der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie-Technik bestimmt werden, wie von Griffiths et al. 83, Chemical Analysis 544, Wiley Interscience (1986), beschrieben.

**[0023]** Das anorganische Oxid kann eine assoziierte flüchtige Komponente, wie eine niedrigsiedende Flüssigkeit, aufweisen. Der gesamte flüchtige Anteil des anorganischen Oxids kann im Bereich von  $0,1$  bis  $10$  Gewichtsprozent liegen (der gesamte flüchtige Anteil wird anhand des Gewichtsverlusts nach Erhitzen einer Probe mit einer Rate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $955^\circ\text{C}$  und anschließendem Calcinieren bei  $1750^\circ\text{F}$  ( $955^\circ\text{C}$ ) über einen Zeitraum von  $40$  Minuten bestimmt). Das bevorzugte anorganische Oxid ist unter Siliciumoxid oder Aluminiumoxid mit einem gesamten flüchtigen Anteil im Bereich von  $0,1$  bis etwa  $4$  Gewichtsprozent ausgewählt, wobei  $0,5$  bis  $3$  Gewichtsprozent ganz besonders bevorzugt sind. Ein derart niedriger gesamter flüchtiger Anteil ist durch Calcinieren des anorganischen Oxids bei erhöhten Temperaturen vor der Verwendung erhältlich. Es wurde gefunden, daß die bevorzugten anorganischen Oxide mit niedrigem gesamtem flüchtigem Anteil bei Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung eine hochaktive Katalysatorzusammensetzung ergeben. Außerdem fördern derartige anorganische Oxide nicht die unerwünschte exotherme Reaktion mit den Aluminiumverbindungen, wie sie bei hohem und hauptsächlich aus Wasser bestehendem flüchtigem Anteil häufig anzutreffen ist.

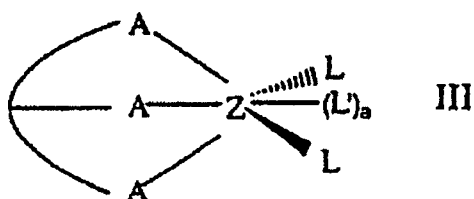
**[0024]** Die Aluminiumverbindung und das Siliciumoxid sollten in einem Verhältnis von  $0,001 \text{ mmol}$  bis  $2,1 \text{ mmol Al}$  pro Gramm anorganisches Oxid (z.B.  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), vorzugsweise  $0,01$  bis  $1,9 \text{ mmol}$ , besonders bevorzugt  $0,01$  bis  $1,5 \text{ mmol}$  und ganz besonders bevorzugt  $0,01$  bis  $1 \text{ mmol Al}$  pro Gramm anorganisches Oxid (z.B.  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in die Mischung eingetragen werden.

**[0025]** Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung wird mit mindestens einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Komplex eines späten Übergangsmetalls oder einem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Komplex eines späten Übergangsmetalls oder einer Mischung dieser Komplexe (Komponente III) hergestellt. Derartige Komplexe, wie sie zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung eingesetzt werden, können als nicht zum „Constrained-Geometry“-Typ gehörender neutraler Nichtmetalloccen-Übergangsmetallkomplex und als Präkatalysator Komponente der vorliegenden Anmeldung betrachtet werden.

**[0026]** Der als Präkatalysator dienende einen zweizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex kann allgemein durch die Formel:



wiedergegeben werden, und der als Präkatalysator dienende einen dreizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex kann allgemein durch die Formel:



wiedergegeben werden, wobei in jeder der obigen Formeln II und III:

A jeweils unabhängig voneinander für Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und/oder Stickstoff steht und vorzugsweise für Sauerstoff oder Stickstoff oder eine Kombination davon steht und ganz besonders bevorzugt jedes A in II und mindestens zwei A von III für Stickstoff stehen;

„a“ eine ganze Zahl mit einem Wert von 0, 1 oder 2 ist, die für die Zahl der an Z gebundenen Gruppen (L') steht, wobei der Wert von „a“ von der Oxidationsstufe von Z und davon, ob eine spezielle A-Z-Bindung kovalent oder dativ ist, und im Fall einer kovalenten Bindung davon, ob es sich um eine Einfach- oder Doppelbindung handelt, abhängt;

Z für mindestens eines der Übergangsmetalle der Gruppe 3 bis 10 des Periodensystems, vorzugsweise aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt in der Oxidationsstufe +2 (a = 0) oder +3 (a = 1) oder Ti, V, Cr, Mn, Zr oder Hf in der Oxidationsstufe +2 (a = 0), +3 (a = 1) oder +4 (a = 2) ausgewählte Übergangsmetalle, besonders bevorzugt ein spätes Übergangsmetall der Gruppe 4 bis 7, ausgewählt aus Eisen, Cobalt, Nickel oder Palladium, und ganz besonders bevorzugt Eisen oder Cobalt steht und L und L' (sofern vorhanden) jeweils unabhängig voneinander für einen Liganden ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen und einem Radikal oder einer Gruppe auf Kohlenwasserstoffbasis stehen, das bzw. die über eine kovalente oder dative Bindung mit Z assoziiert ist, oder beide Gruppen L zusammen für ein Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis, vorzugsweise eine (metallocyclische) C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Hydrocarbylengruppe, die über eine kovalente oder dative Bindung mit Z assoziiert ist und die zusammen mit Z eine Ringstruktur oder kondensierte Ringstruktur, in der Regel eine 3- bis 7-gliedrige und vorzugsweise 4- bis 7-gliedrige heterocyclische Ringstruktur bilden, wenn die A und Z verbindende Linie für eine kovalente Bindung steht, stehen.

**[0027]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „Radikal oder Gruppe auf Kohlenwasserstoffbasis“ ein Radikal oder eine Gruppe, das bzw. die direkt an den Rest des Moleküls gebunden ist und im Kontext der vorliegenden Erfindung einen überwiegend kohlenwasserstoffartigen Charakter aufweist. Außerdem werden in diesem Kontext die Begriffe „Gruppe“ und „Radikal“ synonym verwendet. Derartige Radikale sind u.a. die folgenden:

- (1) Kohlenwasserstoffradikale; d.h. aliphatische Radikale, aromatisch und alicyclisch substituierte Radikale und dergleichen vom dem Fachmann bekannten Typ.
- (2) Substituierte Kohlenwasserstoffradikale; d.h. Radikale mit seitenständigen Nichtkohlenwasserstoffsubstituenten, die im Kontext der vorliegenden Erfindung den überwiegend kohlenwasserstoffartigen Charakter des Radikals nicht verändern oder ein Gift für den Präkatalysator darstellen. Dem Fachmann sind geeignete Substituenten geläufig; Beispiele sind Halogen, Nitro, Hydroxy, Alkoxy, Carbalkoxy und Alkylthio.
- (3) Heteroradikale; d.h. Radikale, die zwar im Kontext der vorliegenden Erfindung überwiegend kohlenwasserstoffartigen Charakter aufweisen, aber andere Atome als Kohlenstoff enthalten, die als Glied der line-

ren Struktur einer Kette oder eines Rings, die bzw. der sich ansonsten aus Kohlenstoffatomen zusammensetzt, vorliegen. Geeignete Heteroatome sind für den Fachmann leicht ersichtlich; Beispiele hierfür sind Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

**[0028]** Im allgemeinen liegen nicht mehr als drei Substituenten oder Heteroatome und vorzugsweise höchstens ein Substituent oder Heteroatom pro 10 Kohlenstoffatome in dem Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis vor.

**[0029]** Im einzelnen kann es sich bei dem Radikal oder der Gruppe auf Kohlenwasserstoffbasis von L und L' um substituierte oder unsubstituierte, cyclische oder nichtcyclische, lineare oder verzweigte, aliphatische, aromatische oder gemischte aliphatisch-aromatische Radikale einschließlich Hydrocarbyl-, Hydrocarbylen-, Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbylsilyl-, Hydrocarbylamino- und Hydrocarbylsiloxyradikalen mit bis zu 50 Nichtwasserstoffatomen handeln. Die bevorzugten Gruppen L und L' sind unabhängig voneinander aus Halogen-, Hydrocarbyl- und substituierten Hydrocarbylradikalen ausgewählt. Im einzelnen kann es sich bei der Halogengruppe um Chlor, Brom oder Fluor handeln, wobei Chlor bevorzugt ist. Das Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis kann in der Regel 1 bis 24 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, und bei der Substituentengruppe handelt es sich vorzugsweise um ein Halogenatom.

**[0030]** Die jedes A mit jedem anderen A verbindenden Linien stehen für ein Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis, in der Regel ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>90</sub>-Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis (z.B. C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>), vorzugsweise ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis (z.B. C<sub>3</sub> bis C<sub>12</sub>), wie ein Hydrocarbylenradikal, das eine Hydrocarbylenstruktur oder substituierte Hydrocarbylenstruktur in Form eines Rings oder kondensierten Rings bereitstellt. Teile der Struktur können aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen, Kohlenstoff-Atom-A-Doppelbindungen und Kohlenstoff-Atom-A-Einfachbindungen bestehen.

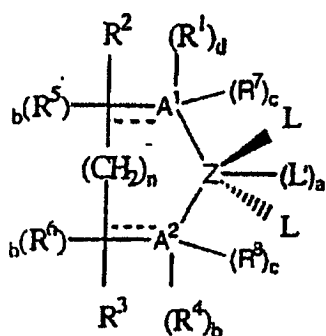
**[0031]** Für die einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplexe und einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplexe können A, Z und die in die die Gruppen (A) verbindenden Linien miteinbezieharen Kohlenstoffe kollektiv verbunden sein, in der Regel unter Bildung von 4- bis 7-gliedrigen und vorzugsweise 5- bis 7-gliedrigen Ringstrukturen.

**[0032]** Die Bindungen zwischen jedem Atom A des Präkatalysators und dem Übergangsmetall Z und zwischen L und Z können entweder dativ oder kovalent sein. Dative Bindungen repräsentieren lediglich eine Beziehung zwischen einem elektronenreichen Atom A und dem Metall Z, durch die die Elektronendichte des Metalls durch Lieferung von Elektronen an leere Orbitale des Metalls erhöht wird, und induzieren keine Änderung der Oxidationsstufe des Metalls Z. Analoges gilt für die Beziehung zwischen Z und L.

**[0033]** Die oben beschriebenen als Präkatalysator dienenden einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplexe und einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplexe, von denen sich der in Rede stehende Katalysator ableitet, sind bekannt. Die Offenbarung derartiger Komponenten und die Verfahren zu ihrer Herstellung sind in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben worden, einschließlich PCT WO 96/23010, WO 99/46302, WO 99/46303 und WO 99/46304; den US-Patentschriften 5,880,241, 5,880,323, 5,866,663, 5,886,224 und 5,891,963, Journal of the American Chemical Society (JACS) 1998, 120, 6037–6046, JACS 1995, 117, 6414–6415, und Supplemental Teachings, JACS 1996, 118, 1518, Macromol. Rapid Commun. 19, 31–34 (1998), Caltech Highlights 1997, 65–66, Chem. Week 4/29/98, 72, C&EN 4/13/98, 11–12, JACS 1998, 120, 4049–4050, der japanischen Patentanmeldung 02-078,663 und Angew. Chem. Int. Ed. 1999, Band 38, S. 428–447, The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes. Auf die Lehren jeder der oben zitierten Literaturstellen wird hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen.

**[0034]** In den Formeln II und III steht jede Gruppe L und L' vorzugsweise für ein Halogenatom, eine unsubstituierte Hydrocarbylgruppe oder eine Hydrocarbyloxygruppe. Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, in denen jedes L für Halogen steht.

**[0035]** Bevorzugte einen zweizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallpräkatalysatorkomplexe können beispielsweise wiedergegeben werden als Verbindungen der Formel:



worin

$n$  für ganze Zahl, die von 0 bis 3 variieren kann, vorzugsweise 0 oder 1, steht;

$a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  jeweils unabhängig voneinander für 1 oder 0 stehen und so angeben, ob die assoziierte Gruppe  $L$  oder  $R$  vorhanden ist (1) oder nicht (0);

$R^1$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander aus einer unsubstituierten oder substituierten  $C_1$ - $C_{20}$ - und vorzugsweise  $C_3$ - $C_{20}$ -Hydrocarbylgruppe, wie einer Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe, wie beispielsweise Isopropyl, *t*-Butyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, deren fluorierte Derivate und dergleichen, ausgewählt sind oder zusammen mit benachbarten Gruppen eine  $C_3$ - $C_{20}$ -Hydrocarbylengruppe bilden können;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, einer unsubstituierten oder substituierten  $C_1$ - $C_{20}$ -Hydrocarbylgruppe, wie einer Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl (alle Isomere), Phenyl, Toluyl, 2,6-Diisopropylphenyl und dergleichen, ausgewählt sind oder beliebige Gruppen  $R$  und benachbarten Kohlenstoffatome, wie  $R^2$  und  $R^3$ , zusammengenommen eine unsubstituierte oder substituierte ringbildende  $C_3$ - $C_{20}$ -Hydrocarbylengruppe, wie Hexylen, 1,8-Naphthylen und dergleichen, ergeben können.

**[0036]**  $Z$ ,  $A$  und jedes  $L$  und  $L'$  haben die oben in Verbindung mit Formel II angegebene Bedeutung. Vorzugsweise ist  $Z$  aus Nickel oder Palladium ausgewählt und jedes  $L$  und  $L'$  unabhängig voneinander aus Chlor, Brom, Iod oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl (besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl) ausgewählt. Die durch eine gestrichelte Linie dargestellten Bindungen bedeuten die Möglichkeit, daß die durch die gestrichelte Linie verbrückten Atome durch eine Einfach- oder Doppelbindung verbrückt sein können.

**[0037]** Es versteht sich, daß die spezielle Identität von  $b$ ,  $c$  und  $d$  in Formel II von (i) der Identität von ( $Z$ ), (ii) der Identität des Heteroatoms  $A$ , (iii) davon, ob die Bindung zwischen Heteroatom  $A$  und dessen benachbartem Ringkohlenstoff einfach oder doppelt ist, und (iv) davon, ob die Bindung zwischen Heteroatom  $A$  und  $Z$  dativ oder kovalent ist, abhängt.

**[0038]** Im einzelnen hat  $A^1$  in Formel IIa, wenn es sich dabei um Stickstoff handelt, immer mindestens 3 für eine Bindung verfügbare Vakanz. wenn die Bindung zwischen einem derartigen  $N$  und dessen benachbartem Ringkohlenstoffatom eine kovalente Doppelbindung ist, ist das  $b$  für  $R^5$  gleich null, und nur eine weitere Vakanz steht in dem  $N$  entweder für eine kovalente Bindung mit  $Z$ , wobei  $c$  und  $d$  dann gleich null sind, zur Verfügung, oder das  $N$  kann dann, wenn die Bindung mit  $Z$  dativ ist, kovalent an seine assoziierte Gruppe  $R^1$  oder  $R^7$  gebunden sein, wobei entweder  $d$  oder  $c$  dann gleich 1 ist. Ganz ähnlich kann dann, wenn die Bindungen zwischen dem  $N$  und dem benachbarten Ringkohlenstoff und zwischen  $N$  und  $Z$  kovalente Einfachbindungen sind, das  $b$  für  $R^5$  gleich 1 sein und entweder  $d$  oder das  $c$  von  $R^7$  gleich 1 sein. Alternativ dazu können dann, wenn in diesem Szenario die Bindung zwischen  $N$  und  $Z$  dativ ist, sowohl  $d$  als auch das  $c$  von  $R^7$  gleich 1 sein.

**[0039]** Die obigen Regeln werden modifiziert, wenn  $A^1$  in Formel IIa für Sauerstoff steht, da Sauerstoff anstelle der 3 Vakanz für  $N$  nur 2 verfügbare Vakanz aufweist. Somit ist dann, wenn  $A^1$  für Sauerstoff steht und über eine kovalente Doppelbindung an den benachbarten Ringkohlenstoff gebunden ist, die Bindung zwischen  $A^1$  und  $Z$  dativ und  $b$  von  $R^5$ ,  $c$  von  $R^7$  und  $d$  sind gleich null. Bei Ersatz einer derartigen Doppelbindung durch eine Einfachbindung kann das  $b$  von  $R^5$  gleich 1 sein und entweder die Bindung zwischen  $A^1$  und  $Z$  eine kovalente Einfachbindung sein, wobei  $c$  von  $R^7$  und  $d$  dann beide gleich 0 sind, oder eine dative Bindung sein, wobei dann entweder  $c$  von  $R^7$  oder  $d$  gleich 1 sein kann.

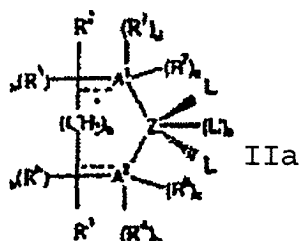
**[0040]** Die Vakanzregeln für  $A^1$  in der Bedeutung Schwefel sind die gleichen wie für  $A^1$  in der Bedeutung Sauerstoff. Phosphor hat in der Regel drei verfügbare Vakanz für 3 kovalente Einfachbindungen oder 1 kovalente Doppelbindung und 1 kovalente Einfachbindung. Phosphor ist in der Regel nicht kovalent an  $Z$  gebunden,

sondern über eine dative Bindung mit Z assoziiert.

[0041] Ähnliche Überlegungen wie oben für A<sup>1</sup> beschrieben gelten bezüglich A<sup>2</sup> der Formel IIa und bezüglich allen Gruppen A und a, b, c der nachstehend erörterten Formel IIIa.

[0042] Beispiele für einen zweizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex-Präkatalysatorverbindungen, die zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, sind Verbindungen IIa mit der folgenden Kombination von Gruppen:

Tabelle I



| Nr. | n | R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> | R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> | R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> | A <sup>1</sup> | A <sup>2</sup> | L <sup>1</sup> | L <sup>2</sup> | a | b | c | d | Z  |
|-----|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|---|---|---|----|
| 1   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | e              | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 2   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Me             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 3   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 4   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 5   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Br             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 6   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Cl             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 7   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Br             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 8   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Cl             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 9   | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Me             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 10  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 11  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 12  | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph         | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | e              | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 13  | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph         | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Me             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 14  | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph         | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 15  | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph         | Me                             | N/A                            | N              | N              | Me             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 16  | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph         | Me                             | N/A                            | N              | N              | Br             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 17  | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph         | Me                             | N/A                            | N              | N              | Cl             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 18  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Me             | e              | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 19  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Me             | Me             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 20  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Me             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 21  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Me             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 22  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Br             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 23  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Cl             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 24  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Br             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 25  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Cl             | Cl             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 26  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Me             | Me             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 27  | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph        | H                              | N/A                            | N              | N              | Me             | Br             | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |

|    |   |                          |    |     |   |   |    |    |   |   |   |   |    |
|----|---|--------------------------|----|-----|---|---|----|----|---|---|---|---|----|
| 28 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 29 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | e  | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 30 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | Mc | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 31 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 32 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 33 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 34 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 35 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 36 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 37 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 38 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 39 | 0 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 40 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | An | N/A | N | N | Me | e  | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 41 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 42 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | An | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 43 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 44 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 45 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | An | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 46 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | N/A | N | N | Me | e  | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 47 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 48 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 49 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 50 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 51 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 52 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 53 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 54 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Mc | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 55 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 56 | 0 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 57 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Me | e  | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 58 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 59 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 60 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 61 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 62 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Mc | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 63 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 64 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 65 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Mc | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 66 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 67 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 68 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | e  | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 69 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 70 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 71 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 72 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 73 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 74 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 75 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 76 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 77 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 78 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |

|     |   |                          |    |     |   |   |    |    |   |   |   |   |    |
|-----|---|--------------------------|----|-----|---|---|----|----|---|---|---|---|----|
| 79  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | e  | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 80  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 81  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 82  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 83  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 84  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 85  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 86  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 87  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 88  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 89  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 90  | 0 | Ph                       | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 91  | 0 | Ph                       | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 92  | 0 | Ph                       | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 93  | 0 | Ph                       | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 94  | 0 | Ph                       | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 95  | 0 | Ph                       | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 96  | 0 | Ph                       | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 97  | 0 | Ph                       | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 98  | 0 | 2-PhPh                   | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 99  | 0 | 2-PhPh                   | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 100 | 0 | 2-PhPh                   | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 101 | 0 | 2-PhPh                   | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 102 | 0 | 2-PhPh                   | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 103 | 0 | 2-PhPh                   | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 104 | 0 | 2-PhPh                   | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 105 | 0 | 2-PhPh                   | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 106 | 0 | 2,6-EtPh                 | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 107 | 0 | 2,6-EtPh                 | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 108 | 0 | 2,6-EtPh                 | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 109 | 0 | 2,6-EtPh                 | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 110 | 0 | 2,6-EtPh                 | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 111 | 0 | 2,6-EtPh                 | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 112 | 0 | 2,6-EtPh                 | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 113 | 0 | 2,6-EtPh                 | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 114 | 0 | 2-t-BuPh                 | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 115 | 0 | 2-t-BuPh                 | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 116 | 0 | 2-t-BuPh                 | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 117 | 0 | 2-t-BuPh                 | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 118 | 0 | 2-t-BuPh                 | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 119 | 0 | 2-t-BuPh                 | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 120 | 0 | 2-t-BuPh                 | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 121 | 0 | 2-t-BuPh                 | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 122 | 0 | 1-Np                     | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 123 | 0 | 1-Np                     | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 124 | 0 | 1-Np                     | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 125 | 0 | 1-Np                     | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 126 | 0 | PhMe                     | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 127 | 0 | PhMe                     | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 128 | 0 | PhMe                     | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 129 | 0 | PhMe                     | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |

|     |   |                          |    |     |   |   |    |    |   |   |   |   |    |
|-----|---|--------------------------|----|-----|---|---|----|----|---|---|---|---|----|
| 130 | 0 | PhMe                     | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 131 | 0 | PhMe                     | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 132 | 0 | PhMe                     | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 133 | 0 | PhMe                     | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 134 | 0 | PhMe                     | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 135 | 0 | PhMe                     | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 136 | 0 | PhMe                     | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 137 | 0 | PhMe                     | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 138 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 139 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 140 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 141 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 142 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 143 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 144 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 145 | 0 | Ph <sub>2</sub> Me       | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 146 | 0 | 2,6-t-BuPh               | j  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 147 | 0 | 2,6-t-BuPh               | Me | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 148 | 0 | 2,6-t-BuPh               | H  | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 149 | 0 | 2,6-t-BuPh               | An | N/A | N | N | Me | Me | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 150 | 0 | 2,6-t-BuPh               | j  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 151 | 0 | 2,6-t-BuPh               | Me | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 152 | 0 | 2,6-t-BuPh               | H  | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 153 | 0 | 2,6-t-BuPh               | An | N/A | N | N | Me | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | Pd |
| 154 | 0 | 2,6-t-BuPh               | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 155 | 0 | 2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 156 | 0 | 2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 157 | 0 | 2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 158 | 0 | 2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 159 | 0 | 2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 160 | 0 | Ph                       | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 161 | 0 | Ph                       | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 162 | 0 | Ph                       | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 163 | 0 | 2-PhPh                   | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 164 | 0 | 2-PhPh                   | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 165 | 0 | 2-PhPh                   | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 166 | 0 | 2-iPr-6-MePh             | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 167 | 0 | 2-iPr-6-MePh             | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 168 | 0 | 2-iPr-6-MePh             | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 169 | 0 | 2,5-t-BuPh               | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 170 | 0 | 2,5-t-BuPh               | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 171 | 0 | 2,5-t-BuPh               | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 172 | 0 | 2,6-EtPh                 | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 173 | 0 | 2,6-EtPh                 | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 174 | 0 | 2,6-EtPh                 | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 175 | 0 | 1-Np                     | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 176 | 0 | 1-Np                     | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 177 | 0 | 1-Np                     | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 178 | 0 | Ph                       | Ph | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 179 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |
| 180 | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni |

|      |   |                          |    |     |   |   |    |    |   |   |   |   |     |
|------|---|--------------------------|----|-----|---|---|----|----|---|---|---|---|-----|
| 181  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | An | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni  |
| 182  | 0 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Ph | N/A | N | N | Br | Br | 0 | 0 | 0 | 1 | Ni  |
| 183  | 1 | 2,6-Pr <sub>2</sub> Pr   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 184  | 2 | 2,6-Pr <sub>2</sub> Pr   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 185  | 3 | 2,6-Pr <sub>2</sub> Pr   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 186  | 1 | 2,6-Pr <sub>2</sub> Pr   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 187  | 2 | 2,6-Pr <sub>2</sub> Pr   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 188  | 3 | 2,6-Pr <sub>2</sub> Pr   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 189  | 1 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 190  | 2 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 191  | 3 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 192  | 1 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 193  | 2 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 194  | 3 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 195  | 1 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 196  | 2 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 197  | 3 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 198  | 1 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 199  | 2 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| 200  | 3 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | SY  |
| *201 | 1 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 202  | 2 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 203  | 3 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 204  | 1 | 2,6-iPrPh                | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 205  | 2 | 2,6-iPrPh                | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 206  | 3 | 2,6-iPrPh                | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 207  | 1 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 208  | 2 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 209  | 3 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 210  | 1 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 211  | 2 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 212  | 3 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 213  | 1 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 214  | 2 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 215  | 3 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 216  | 1 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 217  | 2 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 218  | 3 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | CMW |
| 219  | 1 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 220  | 2 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 221  | 3 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 222  | 1 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 223  | 2 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 224  | 3 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 225  | 1 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 226  | 2 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 227  | 3 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 228  | 1 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 229  | 2 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 230  | 3 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | Me  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 231  | 1 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H   | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |

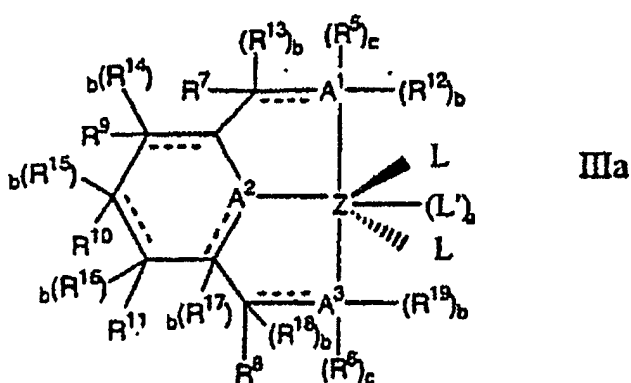
|     |   |                          |    |    |   |   |    |    |   |   |   |   |     |
|-----|---|--------------------------|----|----|---|---|----|----|---|---|---|---|-----|
| 232 | 2 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 233 | 3 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H  | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 234 | 1 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 235 | 2 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |
| 236 | 3 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | Me | N | N | Cl | Cl | 1 | 0 | 0 | 1 | TZH |

c = die Gruppe (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Me

\*L' ist Cl für die Nummern 201 bis 236

Anmerkung – In obiger Tabelle I werden die folgende Konvention und die folgenden Abkürzungen verwendet. Für R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> ist bei Vorliegen eines substituierten Phenylrings der Substitutionsgrad durch die Zahl der Positionen am Phenylring angegebenden Zahlen angegeben, beispielsweise steht 2,6-iPr<sub>2</sub>Ph für 2,6-Diisopropylphenyl; iPr = Isopropyl; Pr = Propyl; Me = Methyl; Et = Ethyl; t-Bu = tert-Butyl; Ph = Phenyl; Np = Naphthyl; An = 1,8-Naphthalen; j ist die Gruppe -C(Me)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(Me)<sub>2</sub>- und e ist die Gruppe (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Me-, SY = Sc oder Y; CMW = Cr, Mo oder W; TZH = Ti, Zr oder Hf und N/A = nicht zutreffend.

[0043] Typische einen dreizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex-Präkatalysatorverbindungen können beispielsweise wiedergegeben werden durch die Formel:



worin:

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff oder einer unsubstituierten oder substituierten Arylgruppe ausgewählt sind, wobei es sich bei der Substitution um eine Alkylgruppe oder eine funktionelle Heterogruppe handelt, die in bezug auf die vorgesehene Polymerisation inert ist;

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, einer unsubstituierten oder substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Hydrocarbylgruppe (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydrocarbylgruppe), wie beispielsweise Alkyl (Methyl, Ethyl, Propyl, Pentyl und dergleichen), Aryl (Phenyl, Toluyl und dergleichen) oder einer funktionellen Gruppe, die in bezug auf die Polymerisation inert ist (z.B. Nitro, Halogen und dergleichen), ausgewählt sind;

R<sup>9</sup> bis R<sup>19</sup> jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, einer unsubstituierten oder substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Hydrocarbylgruppe oder einer inerten funktionellen Gruppe, jeweils wie oben für R<sup>7</sup> beschrieben, ausgewählt sind;

a, b und c jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind und angeben, ob die assoziierte Gruppe R vorhanden ist oder nicht;

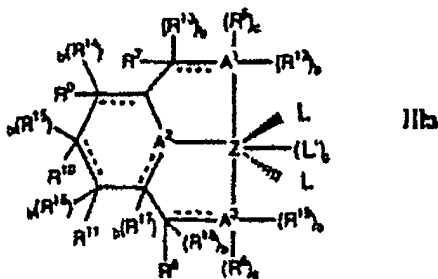
Z für ein Übergangsmetall gemäß obiger Definition, vorzugsweise Fe(II), Co(II) oder Fe(III), steht;

A<sup>1</sup> bis A<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander aus einem wie in Verbindung mit A der Formel II definierten Atom ausgewählt sind;

und L und L' jeweils unabhängig voneinander aus einem Halogen, wie Chlor, Brom oder Iod, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe) ausgewählt sind oder zwei beliebige Gruppen L miteinander kombiniert für eine unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbylengruppe stehen, die zusammen mit Z eine cyclische Gruppe, vorzugsweise eine 3- bis 7-gliedrige und ganz besonders bevorzugt eine 3- bis 5-gliedrige cyclische Gruppe bildet.

[0044] Bevorzugte Verbindungen von III(a) sind diejenigen, in denen R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils für Wasserstoff stehen; b gleich 0 ist, c gleich 1 ist und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils unabhängig voneinander aus Halogen, Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und vorzugsweise jeweils aus Methyl oder Wasserstoff ausgewählt sind; und worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> von IIa jeweils für eine Arylgruppe oder substituierte Arylgruppe stehen, in der das Aryl vorzugsweise durch eine aus einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe) ausgewählte Gruppe in 2-, 2,6- oder 2,4,6-Position substituiert ist und die übrigen Positionen jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff (ganz besonders bevorzugt), Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl) ausgewählt sind.

[0045] Beispiele für einen dreizähligen Liganden enthaltende Übergangsmetallkomplex-Präkatalysatorverbindungen, die zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, sind Verbindungen IIIa mit der in der nachstehenden Tabelle II gezeigten folgenden Kombination von Gruppen: Tabelle II



| Nr. | R <sup>1</sup> /R <sup>6</sup> | R <sup>7</sup> /R <sup>8</sup> | R <sup>9</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>11</sup> | A <sup>1</sup> | A <sup>2</sup> | A <sup>3</sup> | a | b | c | L | L' | Z  |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|---|---|---|---|----|----|
| 1   | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 2   | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 3   | 2-t-BuPh                       | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 4   | Ph                             | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 5   | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 6   | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 7   | 2-t-BuPh                       | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 8   | Ph                             | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 9   | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 10  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 11  | 2-t-BuPh                       | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 12  | Ph                             | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 13  | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph       | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 14  | 2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph   | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 15  | (2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz  | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 16  | (2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz      | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 17  | (2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz    | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 18  | (2-PhMeSil)Bz                  | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 19  | (2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz      | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Fe |
| 20  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 21  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 22  | 2-t-BuPh                       | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 23  | Ph                             | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 24  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 25  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 26  | 2-t-BuPh                       | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 27  | Ph                             | Me                             | H              | Me              | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 28  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 29  | 2,6-di-iPrPh                   | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 30  | 2-t-BuPh                       | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 31  | Ph                             | Me                             | Me             | Me              | Me              | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 32  | 2,4,6-(Me) <sub>3</sub> Ph     | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |
| 33  | 2,3,4,5,6-                     | Me                             | H              | H               | H               | N              | N              | N              | 0 | 0 | 1 | * | NA | Co |

|    |                               |      |    |    |    |   |   |   |   |   |   |    |    |     |  |  |
|----|-------------------------------|------|----|----|----|---|---|---|---|---|---|----|----|-----|--|--|
|    | (Me) <sub>2</sub> Ph          |      |    |    |    |   |   |   |   |   |   |    |    |     |  |  |
| 34 | (2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 0 | 0 | 1 | *  | NA | Co  |  |  |
| 35 | 2-MePh                        | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 0 | 0 | 1 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 36 | (2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz     | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 0 | 0 | 1 | *  | NA | Co  |  |  |
| 37 | (2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz   | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 0 | 0 | 1 | *  | NA | Co  |  |  |
| 38 | (2-PhMeSil)Bz                 | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 0 | 0 | 1 | *  | NA | Co  |  |  |
| 39 | (2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz     | Me   | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 40 | NA                            | Me   | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 41 | NA                            | Me   | H  | Me | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 42 | NA                            | i-Pr | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 43 | NA                            | i-Pr | H  | Me | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 44 | NA                            | i-Pr | Me | Me | Me | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 45 | NA                            | Ph   | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 46 | NA                            | Ph   | H  | Me | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Fe  |  |  |
| 47 | NA                            | Me   | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 48 | NA                            | Me   | H  | Me | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 49 | NA                            | i-Pr | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 50 | NA                            | i-Pr | H  | Me | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 51 | NA                            | i-Pr | Me | Me | Me | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 52 | NA                            | Ph   | H  | H  | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 53 | NA                            | Ph   | H  | Me | H  | O | N | 0 | 0 | 0 | 0 | *  | NA | Co  |  |  |
| 54 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | Me   | H  | F  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 55 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | Me   | H  | Cl | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 56 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | Me   | H  | Br | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 57 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | Me   | H  | I  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 58 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 59 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 60 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | H    | H  | F  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 61 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | H    | H  | Cl | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 62 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | H    | H  | Br | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 63 | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph       | H    | H  | I  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 64 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 65 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | Me   | H  | F  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 66 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | Me   | H  | Cl | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 67 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | Me   | H  | B  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 68 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | Me   | H  | I  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 69 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | H    | H  | H  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 70 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | H    | H  | F  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 71 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | H    | H  | Cl | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 72 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | H    | H  | Br | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 73 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph        | H    | H  | I  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 74 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph      | Me   | H  | H  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 75 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph      | Me   | H  | F  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 76 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph      | Me   | H  | Cl | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 77 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph      | Me   | H  | Br | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 78 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph      | H    | H  | I  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |
| 79 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph      | H    | H  | H  | H  | N | N | N | 1 | 0 | 1 | Cl | Cl | VNT |  |  |

|     |                          |    |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |    |     |
|-----|--------------------------|----|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|-----|
| 80  | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | VNT |
| 81  | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | VNT |
| 82  | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | Br | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | VNT |
| 83  | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | VNT |
| 84  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H | H  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 85  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 86  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 87  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H | B  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 88  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | H  | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 89  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | H | H  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 90  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 91  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 92  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | H | Br | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 93  | 2,6-iPr <sub>2</sub> Ph  | Me | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 94  | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H | H  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 95  | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 96  | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 97  | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H | B  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 98  | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | H  | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 99  | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | H | H  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 100 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 101 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 102 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | H | Br | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 103 | 2,6-Me <sub>2</sub> Ph   | Me | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 104 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | H  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 105 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 106 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 107 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | B  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 108 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | H  | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 109 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | H | H  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 110 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | H | F  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 111 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | H | Cl | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 112 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | H | Br | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |
| 113 | 2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph | Me | H | I  | H | N | N | N | I | 0 | I | Cl | Cl | MTR |

NA = Nicht zutreffend

VNT = V, Nb oder Ta

MTR = Mn, Tc oder Re

**[0046]** Das Sternchen (\*) in obiger Tabelle II steht für beide anionische Ligandengruppen (L) der obigen bevorzugten dreizähligen Verbindungen II(a), und für jede der obigen Verbindungen stehen die beiden Gruppen L respektive für Chlor, Brom, Methyl (-CH<sub>3</sub>), Ethyl (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Propyl (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, jedes der Isomere), Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, jedes der Isomere), Dimethylamin, 1,3-Butadien-1,4-diyl, 1,4-Pentadien-1,5-diyl, C<sub>4</sub>-Alkylen und C<sub>5</sub>-Alkylen. Außerdem sind in Tabelle II B<sub>2</sub> = Benzyl; Sil = Siloxyl; iPrPh = Isopropylphenyl; t-Bu = tert-Butyl; Me<sub>2</sub> = Dimethyl; Me<sub>3</sub> = Trimethyl usw.

**[0047]** Der zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendete Übergangsmetallkomplex bzw. die zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendeten Übergangsmetallkomplexe wird bzw. werden in einer Menge in die Mischung eingetragen, die 1 bis 1000 µmol (vorzugsweise 5 bis 500 µmol und ganz besonders bevorzugt 10 bis 100 µmol) Übergangsmetall pro Gramm verwendetes anorganisches Oxid ergibt.

**[0048]** Wie oben angegeben, wird die in Rede stehende aktive Katalysatorzusammensetzung durch Mischen der oben beschriebenen Komponenten in bestimmten miteinander in Relation stehenden Mengen hergestellt. Die bei der vorliegenden Erfindung zu verwendende Aluminiumverbindung ist eine nicht zu den Alumoxanen gehörende Verbindung gemäß obiger Formel I. Diese Aluminiumverbindung wird der Mischung in einem Verhältnis von 0,001 bis 2,1 mmol Al pro Gramm verwendetes anorganisches Oxid einverleibt. Vorzugsweise 0,01 bis 1,9 mmol, besonders bevorzugt 0,01 bis 1,5 mmol und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 1 mmol Al pro Gramm verwendetes anorganisches Oxid. Ferner wird der oben beschriebene Übergangsmetallkomplex, der zur Bereitstellung der in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzung verwendet wird, in einer Menge von 1 bis 1000 µmol Übergangsmetall (vorzugsweise 5 bis 500 µmol und ganz besonders bevorzugt 10 bis 100

µmol) pro Gramm anorganisches Oxid verwendet. Schließlich sollte das Molverhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall im Bereich von 1:1 bis 25:1 liegen, wobei 1:1 bis 20:1 bevorzugt ist.

**[0049]** Es wurde unerwarteterweise gefunden, daß aus der oben beschriebenen Aluminiumverbindung, dem oben beschriebenen anorganischen Oxid und dem oben beschriebenen mindestens einen einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex oder einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex nach einem einschriftigen Verfahren eine Polymerisationskatalysatorzusammensetzung hergestellt werden kann. Dieses Verfahren erfordert lediglich das Zusammenmischen der drei Komponenten in einem Einstufenreaktionsgefäß. Alternativ dazu kann man bei anfänglicher Verwendung der Aluminiumverbindung als Scavenger für das Polymerisationsgefäß das anorganische Oxid und den Übergangsmetallkomplex zusammen in das Reaktionsgefäß eintragen, um die Katalysatorzusammensetzung bereitzustellen.

**[0050]** Das Mischen der Komponenten der in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzung kann durch Eintragen der Komponenten in eine (gegenüber chemischer Reaktion mit den Komponenten I, II und III) inerte Flüssigkeit, wie eine Kohlenwasserstoffflüssigkeit, vorzugsweise einen aliphatischen oder cycloaliphatischen C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoff oder einen aromatischen oder alkylsubstituierten C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoff, leicht bewerkstelligt werden. Die Komponenten werden in die Flüssigkeit eingetragen und darin unter Rühren und bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck gehalten. Die Konzentration der Komponenten I, II und III kann stark variieren, beträgt aber vorzugsweise 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsprozent. Die Temperatur kann im Bereich von 0 bis etwa 75°C liegen, wobei 0 bis 50°C besonders bevorzugt und 10 bis etwa 35°C ganz besonders bevorzugt ist. Die Komponenten können bei Unter-, Normal- oder Überdruck in Kontakt gebracht werden, wobei Normaldruck bevorzugt ist. Umgebungsbedingungen sind bevorzugt. Die Atmosphäre in der Reaktionszone sollte vorzugsweise im wesentlichen anaerob und wasserfrei sein.

**[0051]** Die Komponenten werden über einen Zeitraum von vorzugsweise 0,5 Minuten bis 60 Minuten (besonders bevorzugt 1 bis 10 Minuten) gemischt, um eine im wesentlichen homogene einheitlich gemischte Katalysatorzusammensetzung bereitzustellen. Die gebildete Mischung kann in Form einer Suspension verbleiben oder durch Filtration, Vakuumdestillation oder dergleichen von der inerten Flüssigkeit abgetrennt werden, um eine feste Katalysatorzusammensetzung bereitzustellen. Diese Zusammensetzung sollte unter anaeroben Bedingungen aufbewahrt werden, bis sie zur Verwendung bei der Herstellung von Polyolefinprodukten in eine Polymerisationsreaktionszone eingetragen wird. Die resultierende Katalysatorzusammensetzung ist etwa 3 bis 6 Monate oder länger lagerstabil.

**[0052]** Die Komponenten I, II und III können in beliebiger Reihenfolge oder im wesentlichen gleichzeitig in die inerte Flüssigkeit eingetragen werden. Bei sequentielltem Eintrag werden die Komponenten vorzugsweise in schneller Folge eingetragen, d.h. ohne wesentliche Verzögerungszeit zwischen jedem Komponenteneintrag. Bei der Durchführung eines sequentiellen Eintrags werden die Komponenten vorzugsweise in der Abfolge Komponente I, dann Komponente II gefolgt von Komponente III zugegeben.

**[0053]** Alternativ dazu kann die Mischung der Komponenten I, II und III in der inerten Flüssigkeit direkt als Polymerisationskatalysatorzusammensetzung verwendet werden. Somit kann die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung durch den einzigen Schritt des Mischens der leicht erhältlichen Komponenten in einer inerten Flüssigkeit und nachfolgende direkte Überführung der gebildeten Flüssigkeitsdispersion in die Polymerisationsreaktionszone hergestellt werden. Bei dieser Ausführungsform sollte die zur Herstellung der Dispersion verwendete inerte Flüssigkeit aus denjenigen Flüssigkeiten ausgewählt werden, die mit den in der Polymerisationsreaktionszone verwendeten Flüssigkeiten mischbar und in bezug auf die vorgesehenen Lösungsmittel, das vorgesehene Monomer bzw. die vorgesehenen Monomere und die vorgesehenen Polymerprodukte inert sind.

**[0054]** Die in Rede stehende Polymerisationskatalysatorzusammensetzung kann in der Polymerisationsreaktionszone in situ gebildet werden. Die Aluminiumverbindung kann unverdünnt oder als Lösung in einer inerten Flüssigkeit, bei der es sich um die gleiche Flüssigkeit wie im Polymerisationsmedium handeln kann, eingetragen werden. Die anderen Komponenten können entweder als Feststoffe oder als Suspensionen in inerten Flüssigkeiten in die Polymerisationszone eingetragen werden. In allen Fällen sollte (n) die zum Eintragen der die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung bildenden Komponenten verwendete(n) Flüssigkeit(en) mit der als Polymerisationsmedium verwendeten Flüssigkeit mischbar sein.

**[0055]** Die Komponenten I, II und III können in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig (bevorzugt) in die Polymerisationszone eingetragen werden. Bei sequentielltem Eintrag werden sie vorzugsweise in schneller Folge

eingetragen, d.h. ohne wesentliche Verzögerungszeit zwischen jedem Komponenteneintrag. In bestimmten Fällen kann zunächst ein Überschuß an Aluminiumverbindung eingetragen und vor der Herstellung des Polymerisationskatalysators als Scavenger verwendet werden. Der kleine Überschuß gegenüber der für das Scavenging benötigten Menge liefert die Komponente I der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Bei diskontinuierlichen Polymerisationsverfahren können die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung bildenden Komponenten vor, gleichzeitig mit oder nach dem Eintrag des Olefinmonomer-Einsatzes eingetragen werden. Es wurde gefunden, daß die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung sich unter normalen Polymerisationsbedingungen schnell bildet, eine hohe katalytische Aktivität aufweist, ein hochmolekulares Polymerprodukt liefert und ein Polymer mit überlegener Morphologie ergibt, ohne daß Reaktor fouling auftritt.

**[0056]** Ohne Einschränkung der vorliegenden Erfindung wird angenommen, daß die hier beschriebene Aluminiumverbindung mit einer Hydroxylgruppe an der Oberfläche des anorganischen Oxids zu einer Gruppe mit einem einzigen Aluminiumatom mit zwei davon abgehenden Substituenten reagiert. In dem Fall, daß das gebundene Aluminiumatom Hydrocarbylsubstituenten aufweist und das Übergangsmetall labile Halogengruppen (L) aufweist, kann sich durch Austausch dieser Gruppen ein halogensubstituiertes Aluminiumatom bilden, wobei die Hydrocarbylgruppe(n) mit dem Übergangsmetall assoziiert wird bzw. werden. Die halogensubstituierte Aluminiumgruppe kann eine ausreichende Lewis-Acidität in bezug auf die zweizählige oder dreizählige Verbindung aufweisen, um eine der mit dem Übergangsmetall assoziierten Gruppen zu abstrahieren und dadurch eine katalytisch aktive Spezies bereitzustellen. Alternativ dazu kann bei Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit einem Übergangsmetallbidentat oder -tridentat mit einer oder mehreren labilen Hydrocarbylgruppen (L) die Aluminiumgruppierung nach Anbindung an das Siliciumoxid eine ausreichende Lewis-Acidität aufweisen, um die labile Hydrocarbylgruppe zu abstrahieren und dadurch die kationische aktive Katalysatorspezies bereitzustellen. Unabhängig vom Mechanismus der in Rede stehenden Mischung wird angenommen, daß er weder das Vorliegen eines oligomeren und/oder polymeren Aluminoxanaktivators noch dessen separate Bildung zur Bereitstellung der Bildung der in Rede stehenden Katalysatorzusammensetzung involviert.

**[0057]** Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung kann bei Polymerisationsverfahren verwendet werden, bei denen ein oder mehrere Monomere mit der unter Polymerisationsbedingungen in die Polymerisationszone eingetragenen heterogenen Katalysatorzusammensetzung (entweder in der ursprünglichen inerten Flüssigkeit oder als abgetrenntes festes Produkt, wie oben beschrieben) in Kontakt gebracht werden.

**[0058]** Geeignete polymerisierbare Monomere sind u.a. ethylenisch ungesättigte Monomere, acetylenische Verbindungen, konjugierte oder nichtkonjugierte Diene und Polyene. Bevorzugte Monomere sind u.a. Olefine, beispielsweise alpha-Olefine mit 2 bis 20.000, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und Kombinationen von zwei oder mehr derartigen alpha-Olefinen. Besonders gut geeignete alpha-Olefine sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methylpenten-1, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen oder Kombinationen davon sowie bei der Polymerisation gebildete langkettige vinylgruppenterminierte oligomere oder polymere Reaktionsprodukte und der Reaktionsmischung zur Herstellung von relativ langkettigen Verzweigungen in den resultierenden Polymeren speziell zugesetzte  $C_{10}$ - $C_{30}$ - $\alpha$ -Olefine. Vorzugsweise handelt es sich bei den alpha-Olefinen um Ethylen, Propen, 1-Buten, 4-Methylpenten-1, 1-Hexen, 1-Octen und Kombinationen von Ethylen und/oder Propylen mit einem oder mehreren anderen alpha-Olefinen. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylen für sich alleine oder mit anderen alpha-Olefinen. Andere bevorzugte Monomere sind u.a. Styrol, halogen- oder alkylsubstituierte Styrole, Tetrafluorethylen, Vinylcyclobuten, 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien, Ethylidennorbornen und 1,7-Octadien. Es können auch Mischungen der oben aufgeführten Monomere eingesetzt werden.

**[0059]** Außerdem können zu den Polymerisationsmonomeren funktionalisierte ethylenisch ungesättigte Monomere gehören, bei denen die funktionelle Gruppe aus Hydroxyl, Carbonsäure, Carbonsäureestern, Acetaten, Ethern, Amidin, Aminen und dergleichen ausgewählt wird.

**[0060]** Die in Rede stehende heterogene Katalysatorzusammensetzung kann vorteilhafterweise in einem Hochdruck-, Lösungs-, Suspensions- oder Gasphasenpolymerisationsverfahren eingesetzt werden. So kann man beispielsweise die Polymerisation von Monomeren in der Gasphase durchführen, indem man unter Polymerisationsbedingungen eine das Zielpolyolefinpulver und Teilchen der Katalysatorzusammensetzung enthaltende Schüttung unter Verwendung eines gasförmiges Monomer enthaltenden Wirbelgasstroms fluidisiert. Bei einem Lösungsverfahren wird die (Co)polymerisation durch Eintragen des Monomers in eine Lösung oder Suspension der Katalysatorzusammensetzung in einem flüssigen Kohlenwasserstoff unter solchen Temperatur- und Druckbedingungen, daß das produzierte Polyolefin in Form einer Lösung in dem Kohlenwasserstoffver-

dünnungsmittel anfällt, durchgeführt. Bei dem Suspensionsverfahren sind Temperatur, Druck und die Wahl des Lösungsmittels derart, daß das produzierte Polymer in Form einer Suspension in einem flüssigen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel anfällt. Da die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung nach einem Einschrittverfahren in einem flüssigen Medium hergestellt wird, kann sie in Lösungs- und Suspensionsverfahren direkt transferiert und verwendet werden.

**[0061]** Die Polymerisation von Olefinen wird im allgemeinen bei verhältnismäßig niedrigen Drücken von 1 bis 100 bar und vorzugsweise 10 bis 50 bar und niedrigen Temperaturen von -30 bis 450°C und vorzugsweise 50 bis 150°C durchgeführt.

**[0062]** Es wurde unerwarteterweise gefunden, daß die in Rede stehende Katalysatorzusammensetzung eine sehr hohe katalytische Aktivität aufweisen kann, wenn sie auf die hier beschriebene Art und Weise hergestellt wird. So erzielt man beispielsweise gemeinhin eine katalytische Aktivität von etwa 300 bis 6000 Gramm und mehr Polyolefin pro Gramm Katalysator pro Stunde. Die Aktivität ist um ein Mehrfaches höher als bei Verwendung der gleichen Übergangsmetallbidentat- oder -tridentatverbindung in Siliciumoxid und Aluminoxan (MAO) enthaltenden Systemen für die heterogene Polymerisation des gleichen Monomers. (Siehe beispielsweise WO 98/27124).

**[0063]** Außerdem kann das in Rede stehende Einschrittverfahren gebildet und verwendet werden, ohne daß Filtration und Abtrennung erforderlich ist und ohne daß eine mehrschrittige Herstellung der aktiven Zusammensetzung erforderlich ist. Ferner kann die bei der Katalysatorherstellung verwendete Flüssigkeit leicht für die weitere Herstellung von Katalysator rezykliert und/oder als Teil des flüssigen Polymerisationsmediums verwendet werden.

**[0064]** Die folgenden Beispiele werden als spezielle Erläuterungen der beanspruchten Erfindung angeführt. Es versteht sich jedoch, daß die Erfindung nicht auf die in den Beispielen angegebenen speziellen Einzelheiten beschränkt ist. Alle Teile und Prozente in den Beispielen sowie im Rest der Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

**[0065]** Ferner soll jeder Bereich von Zahlen in der Beschreibung oder den Ansprüchen, wie die einen bestimmten Satz von Eigenschaften, Kohlenstoffzahlen, Bedingungen, physikalische Zustände oder Prozente repräsentierenden Zahlen, hier ausdrücklich buchstäblich jede in einen derartigen Bereich fallende Zahl einschließlich jeder Teilmenge von Zahlen in einem derart angegebenen Bereich mitumfassen soll.

## BEISPIELE

### A. Allgemeine Verfahrensweisen zur Katalysatorherstellung

**[0066]** Durch Eintragen von 25 Teilen Toluol, (i) einem Aliquot von  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  in Toluol (1 M  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  in Toluol von Aldrich Chemical) zur Bereitstellung der in den Tabellen der nachstehenden Beispiele angegebenen speziellen Mengen, (2) festem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex in den in den Tabellen der nachstehenden Beispiele angegebenen speziellen Mengen und (3) 1 Teil festem teilchenförmigem anorganischem Oxid wurde eine Suspension hergestellt. Die Komponenten wurden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur (RT) zugegeben. (Das Symbol  $^i\text{Bu}$  steht in den Beispielen für Isobutyl). Die erhaltene Suspension wurde dann verschlossen, gerührt und in einer mit Argon gefüllten Trockenbox aufbewahrt. Die in jeder nachstehenden Tabelle angegebenen Werte für Komponente I, II und III beziehen sich auf die zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung verwendeten Mengen.

### B. Polymerisationsmethode

**[0067]** Die nachstehend aufgeführten Polymerisationsergebnisse wurden in einem 2-Liter-Autoklavenreaktor durchgeführt, der vor der Verwendung bei der voreingestellten Reaktionstemperatur 90 min evakuiert wurde.

**[0068]** Ein Alkylaluminium (200  $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  in Toluol) wurde zur Vorbehandlung und zum Scavenging einer Heptanlösung (~350 ml) verwendet, welche dann mit einem Aliquot von 0,7 Teilen der Katalysatorreaktions-suspension, wie oben unter A erwähnt, vermischt wurde. Danach wurde die resultierende Katalysatorzusammensetzung in den Reaktor injiziert. Unter Rühren bei einer Reaktorrühreinstellung von 500 U/min wurden Ethylen und Wasserstoff schnell in den Reaktor gelassen, und der Reaktordruck wurde auf den gewünschten Polymerisationsdruck (in der Regel 200 psi Überdruck) eingestellt. Ethylen wurde über einen Massendurchflußregler nach Bedarf eingespeist. Alle Polymerisationen wurden über einen Zeitraum von 1 h durchgeführt.

Die Polymerisationstemperatur (70°C) wurde über ein Umlaufwasserbad gesteuert. Danach wurde das Ethylen gas abgestellt und die Reaktionstemperatur auf RT abgekühlt. Die resultierende PE-Suspension wurde filtriert, mit MeOH und Aceton gewaschen, und das PE wurde im Vakuumofen mindestens 3 h bei etwa 50°C getrocknet. Sofern nicht anders vermerkt, wurde kein Reaktor fouling beobachtet.

### C. Katalysatorzusammensetzung und -leistung

#### Beispiel 1

**[0069]** In der folgenden Tabelle 1 sind die Katalysatorzusammensetzung (Beladungen mit Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> und Fe-Tridentatverbindung) und die Katalysatorleistung (d.h. Katalysatoraktivität und Schüttdichte der resultierenden Polymerteilchen) aufgeführt. Die in nachstehender Tabelle 1 aufgelisteten Katalysatoren wurden durch Zugabe von Siliciumoxid 955 von Grace Davison (10 µm, 300 m<sup>2</sup>/g, 1,6 cm<sup>3</sup>/g, 3,5% GFA bei 1750°F), Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>-Lösung (1 M in Toluol) und dem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex 2,6-Bis(2,4,6-trimethylarylimino)pyridyleisendichlorid hergestellt. Diese Komponenten wurden unter Argonatmosphäre wie oben in Abschnitt A beschrieben nacheinander in eine 25-ml-Toluollösung gegeben. Die Beladungen mit Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> und Fe-Verbindung bezogen sich auf ein Gramm Siliciumoxid in der 25-ml-Toluollösung. Ein Teil dieser Katalysatorsuspension wurde dann für die Polymerisationsprüfung gemäß der oben in Abschnitt B beschriebenen Polymerisationsmethode verwendet. Die Polymerisationsbedingungen waren 70°C und 200 psi Überdruck, und das H<sub>2</sub>/Ethylen-Verhältnis betrug 0,05.

Tabelle 1

| Kat. Nr. | Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub><br>mmol/g<br>SiO <sub>2</sub> | Fe <sup>†</sup><br>µmol/g<br>SiO <sub>2</sub> | Al/Fe<br>mol/mol | Kat.-akt.<br>g/g <sub>Kat.</sub> -h <sup>2</sup> | Fe-Akt.<br>g/g <sub>Fe</sub> -h <sup>3</sup> | SD <sup>1</sup><br>g/cm <sup>3</sup> |
|----------|---|---|------------------|--|--|--------------------------------------|
| 1        | 0,5   | 76,3  | 6,6              | 2930   | 6,9E05 <sup>4</sup>                          | 0,29                                 |
| 2        | 1   | 76,3  | 13,1             | 5910   | 1,4E06                                       | 0,32                                 |
| 3        | 2   | 76,3  | 26,2             | 400  | 9,0E05                                       | na                                   |
| 4        | 0,5   | 57,3  | 8,7              | 3040   | 9,5E05                                       | 0,32                                 |
| 5        | 1   | 57,3  | 17,5             | 3400   | 1,1E06                                       | 0,34                                 |

<sup>†</sup>2,6-Bis(2,4,6-trimethylarylimino)pyridyleisendichlorid, Beladung (µmol) pro Gramm Siliciumoxid

<sup>1</sup>SD = Schüttdichte des Polymerprodukts

<sup>2</sup>Gramm Polymer/Gramm Katalysator/Stunde

<sup>3</sup>Gramm Polymer/Gramm Eisen/Stunde

<sup>4</sup>6,9E05 = 6,9 × 10<sup>5</sup>

**[0070]** Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine hohe katalytische Aktivität aufweist und diese Aktivität bei Annäherung der Konzentration der Aluminiumalkylkomponente an die Obergrenze jäh abfällt (Siehe Katalysator Nr. 3 von Tabelle 1).

#### Beispiel 2

**[0071]** Es wurden die gleiche Katalysatorzubereitung und die gleichen Polymerisationsbedingungen wie in Beispiel 1 befolgt, aber in diesem Fall wurden verschiedene Aluminiumalkyle (AlMe<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub> und Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) eingesetzt. Die Leistung dieser Katalysatorsysteme ist in nachstehender Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

| Kat. | AlR <sub>3</sub>   | AlR <sub>3</sub>           | Fe'                        | Al/Fe   | Kat. -<br>akt.         | Fe-Akt.             | SD                |
|------|--------------------|----------------------------|----------------------------|---------|------------------------|---------------------|-------------------|
| Nr.  |                    | mmol/g<br>SiO <sub>2</sub> | µmol/g<br>SiO <sub>2</sub> | mol/mol | g/g <sub>Kat. -h</sub> | g/g <sub>Fe-h</sub> | g/cm <sup>3</sup> |
| 1    | R=Me               | 1,0                        | 76,3                       | 13,1    | 2590                   | 6,1E05              | 0,28              |
| 2    | R=Et               | 1,0                        | 76,3                       | 13,1    | 2810                   | 6,6E05              | 0,29              |
| 3    | R= <sup>i</sup> Bu | 1,0                        | 76,3                       | 13,1    | 5910                   | 1,4E06              | 0,32              |

**[0072]** Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen, daß die katalytische Aktivität je nach den speziellen verwendeten Komponenten variiert. In den obigen Fällen nahmen die Aktivität und die Schüttdichte bei Verwendung von höheralkylsubstituierten Aluminiumverbindungen zu.

## Beispiel 3

**[0073]** Die Katalysatorzusammensetzungen und Polymerisationsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 1, wobei jedoch in diesem Beispiel verschiedene Siliciumoxide verwendet wurden. Die für die folgenden Beispiele verwendeten Siliciumoxide basierten auf Siliciumoxid SP9-263 von Grace Davison (10 bzw. 20 µm, 500 m<sup>2</sup>/g, 1,5 cm<sup>3</sup>/g, 8,6 bzw. 2,9% GFA bei 1750°F). Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 3 aufgeführt.

| Kat. | Größe | GFA | Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub> | Fe     | Al/Fe   | Kat. -<br>akt.              | Fe-<br>Akt.         | SD                |
|------|-------|-----|---------------------------------|--------|---------|-----------------------------|---------------------|-------------------|
| Nr.  | µ     | %   | mmol/g                          | µmol/g | mol/mol | g/g <sub>Kat. -<br/>h</sub> | g/g <sub>Fe-h</sub> | g/cm <sup>3</sup> |
| 1    | 10    | 8,6 | 1                               | 76,3   | 13,1    | 3460                        | 8,1E05              | 0,36              |
| 2    | 10    | 8,6 | 1                               | 57,3   | 17,5    | 1670                        | 5,2E05              | 0,31              |
| 3    | 20    | 2,9 | 1                               | 114,5  | 8,7     | 4890                        | 1,2E06              | 0,36*             |
| 4    | 20    | 2,9 | 1                               | 57,3   | 17,5    | 2700                        | 8,5E05              | 0,33              |
| 5    | 20    | 2,9 | 0,5                             | 57,3   | 8,7     | 2650                        | 8,3E05              | 0,34              |

\* Polyethylenprodukt Mw = 300.000 Mw/Mn = 10,0

**[0074]** Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, daß der gesamte flüchtige Anteil (GFA) des verwendeten Siliciumoxids die Aktivität der gebildeten Katalysatorzusammensetzung nicht unterstützte. Die in Katalysator 1 und 2 verwendeten Siliciumoxide mit höherem GFA lieferten vielmehr Katalysatorzusammensetzungen mit geringerer Aktivität im Vergleich zu dem entsprechenden Beispiel (siehe Katalysator 2 und 4 von Tabelle 3).

**[0075]** Ferner wurden die Katalysatoren 3, 4 und 5 auf einen sehr niedrigen GFA von nur 2,9% weiter getrocknet, aber diese Proben ergaben Katalysatorzusammensetzungen mit sehr hoher Aktivität, auch wenn die Teilchengröße des Siliciumoxids wesentlich größer war als Katalysator 1 und 2 (eine kleinere Teilchengröße ergibt normalerweise eine höhere Aktivität).

**[0076]** Schließlich illustrieren Katalysator 4 und 5 von Tabelle 3, daß kleinere Mengen an Aluminiumverbindung dem resultierenden Produkt nicht abträglich waren. Im Gegenteil besaß Katalysator 5 eine ähnliche Aktivität und ergab ein Polymer mit noch höherer Schüttdichte (SD) als bei Katalysator 4.

## Beispiel 4

**[0077]** Tabelle 4 zeigt durch Mischen von Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (1 M in Toluol), dem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex 2,6-Bis (2,4,6-trimethylarylimino)pyridyleisendichlorid und lose aggregiertem Si-

liciumoxid von Grace Davison (28 bzw. 47  $\mu$ ) in Toluollösung (25 ml) bei RT gemäß der in obigem Abschnitt A beschriebenen Verfahrensweise hergestellte Katalysatoren. Die erhaltenen Lösungen wurden verschlossen, gerührt und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Tabelle 4

| Kat. | Silicium-oxid | Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub> | Fe          | Al/Fe   | Kat.-akt.             | Fe-Akt.             | SD                |
|------|---------------|---------------------------------|-------------|---------|-----------------------|---------------------|-------------------|
| Nr.  |               | mmol/g                          | $\mu$ mol/g | mol/mol | g/g <sub>Kat.-h</sub> | g/g <sub>Fe-h</sub> | g/cm <sup>3</sup> |
| 1    | I             | 0,5                             | 57,3        | 8,7     | 3550                  | 1,1E06              | 0,38              |
| 2    | I             | 0,3                             | 57,3        | 5,2     | 4210                  | 1,3E06              | 0,37              |
| 3    | II            | 1                               | 57,3        | 17,5    | 3620                  | 1,1E06              | 0,30              |

- a. Siliciumoxid I: GFA 2,5%, Teilchengröße 28  $\mu$ , Oberfläche 300 m<sup>2</sup>/g und Porenvolumen 1,5 cm<sup>3</sup>/g.  
 b. Siliciumoxid II: GFA 8,8%, Teilchengröße 47  $\mu$ , Oberfläche 277 m<sup>2</sup>/g und Porenvolumen 1,68 cm<sup>3</sup>/g.

**[0078]** Die Ergebnisse von Tabelle 4 liefern die folgenden illustrativen Lehren:

- a) Beim Vergleich von Katalysator 1 von Tabelle 4 mit Katalysator 5 von Tabelle 3 sieht man wiederum, daß die katalytische Aktivität um so höher ist, je niedriger die GFA-Menge im Siliciumoxid ist, und ein Polymer mit höherer SD ohne Reaktorfouling produziert wird.  
 b) Beim Vergleich von Katalysator 1 und Katalysator 2 von Tabelle 4 sieht man wiederum, daß sehr geringe Mengen an Aluminiumverbindung eine sehr hohe Aktivität liefern.

Beispiel 5

**[0079]** Die folgende Katalysatormischung wurde nach einer ähnlichen Katalysatorherstellungsmethode wie in Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch das Siliciumoxid durch Aluminiumoxid ersetzt wurde. Dieses 42- $\mu$ -Aluminiumoxid besaß eine Oberfläche von 359 m<sup>2</sup>/g, und das Porenvolumen beträgt 1,10 cm<sup>3</sup>/g.

Tabelle 5

| Lauf | Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>          | Fe <sup>†</sup>                               | Kat.-akt.             | Fe-Akt.             | PE  | HLMI        |
|------|--|---|-----------------------|---------------------|-----|-------------|
| Nr.  | mmol/g<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\mu$ mol/g<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | g/g <sub>Kat.-h</sub> | g/g <sub>Fe-h</sub> | g   | g/10<br>min |
| 1    | 2,0                                      | 76,3  | 660                   | 1,5E05              | 20* | 4,5         |

\* Polymer-Fp. = 135,7°C

Vergleichsbeispiel 1

**[0080]** Die Katalysatorreaktionssuspension wurde durch Zugabe von Isobutylaluminoxan (3,66 ml; 1 mmol; 0,273 M in Toluollösung, Akzo Chemical) zu einer Toluollösung (25 ml) hergestellt. Diese mit Toluol verdünnte Isobutylaluminoxanlösung wurde dann mit 2,6-Bis (2,4,6-trimethylarylimino)pyridyleisendichlorid (40 mg; 76,3  $\mu$ mol) umgesetzt. Ein Aliquot dieser resultierenden Lösung (1 und 3 ml) wurde dann für Polymerisationen (70°C und 200 psi Überdruck; H<sub>2</sub>/Ethylen = 0,0530) verwendet.

Tabelle 6

| Lauf Nr. | IBAO* -<br>Beladung      | Kat. -<br>Beladung <sup>†</sup> | Fe-Aktivität |
|----------|--------------------------|---------------------------------|--------------|
|          | Al/Fe-Mol-<br>verhältnis | Fe $\mu\text{mol}$              | g PE/Fe-h    |
| 1        | 13,2                     | 2,7                             | 0            |
| 2        | 13,2                     | 8                               | 7,3E04       |

\* IBAO = Isobutylaluminoxan

†  $\mu\text{mol}$  für die Ethylenpolymerisation verwendetes Fe.

**[0081]** Das 2,7  $\mu\text{mol}$  Fe enthaltende 1-ml-Aliquot reichte nicht zur Initiierung der Polymerisation (70°C und 200 psi Überdruck;  $\text{H}_2/\text{C}_2 = 0,053$ ) aus, und es gab keine Polymerisationsaktivität. Bei Erhöhung der Katalysatorbelastung um den Faktor 3 (3-ml-Aliquot = 8  $\mu\text{mol}$  Fe-Präkatalysator) wurde nur eine kleine Menge (32,6 g) von Polymer-„Sheets“ (undefinierte Polymermorphologie) erhalten.

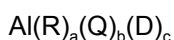
**[0082]** Bei diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Aluminoxan anstelle der von der vorliegenden Erfindung verlangten Aluminiumverbindung verwendet. Diese Proben unterstützen beim Vergleich mit dem aus den gleichen Komponenten II und III und  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  im gleichen Al/Fe-Verhältnis hergestellten Katalysator I von Tabelle 3 die Prämisse, daß ein Aluminoxan weder gebildet wird noch Aktivierung zum Erhalt einer Katalysatorzusammensetzung mit hoher Aktivität bereitstellt. Katalysator 1 von Tabelle 3 illustriert eine Katalysatorzusammensetzung mit sehr hoher Aktivität, die zur Herstellung eines Polymerprodukts mit hoher SD ohne Fouling geeignet ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Läufe 1 und 2 von Tabelle 6, daß mit IBAO aktivierter Katalysator bei dem gleichen Fe/Al-Verhältnis keine oder nur eine sehr geringe Aktivität aufwies.

**[0083]** In der vorhergehenden Beschreibung sind die Prinzipien, bevorzugten Ausführungsformen und Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung beschrieben worden. Die Erfindung, für die hier Schutz begehrt wird, soll jedoch nicht auf die offenbarten speziellen Formen beschränkt sein, da diese als Erläuterung und nicht als Einschränkung anzusehen sind. Der Fachmann kann Variationen und Änderungen vornehmen, ohne vom Grundgedanken der Erfindung abzuweichen.

### Patentansprüche

1. Zur Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen geeignete Katalysatorzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus einer Mischung aus

a) einer Aluminiumverbindung der Formel



worin

Al für ein Aluminiumatom steht;

R für eine Hydrocarbylgruppe steht;

Q für eine Hydrocarbyloxygruppe steht;

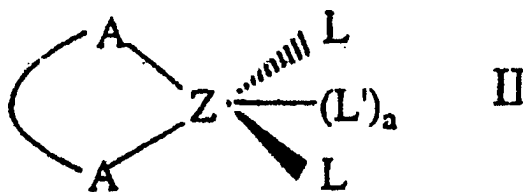
D für Wasserstoff oder Halogen steht und a, b und c jeweils für eine ganze Zahl von 0–3 stehen, mit der Maßgabe, daß die Summe von a + b + c gleich 3 ist;

b) anorganischem Oxid mit 0,01 bis 12 mmol/Gramm Oberflächenhydroxylgruppen, ausgewählt aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Chromoxid, Aluminiumphosphat oder Mischungen davon; und

c) einem Übergangsmetallkomplex, ausgewählt aus einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex, einem einen dweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex und Mischungen davon, wobei das Übergangsmetall des Komplexes ausgewählt ist aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ti, Zr oder Hf;

wobei die Komponenten in Mengen vorliegen, die 0,001 bis 2,1 mmol Aluminium und 1 bis 1000  $\mu\text{mol}$  Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid und ein Molverhältnis von Aluminium von a) zu Übergangsmetall von c) von 1:1 bis 25:1 ergeben.

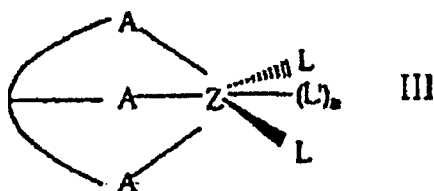
2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, worin es sich bei dem Übergangsmetallkomplex um einen einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex der Formel



worin

- i) A jeweils unabhängig voneinander für ein Sauerstoff-, Schwefel-, Phosphor- oder Stickstoffatom steht;
  - ii) Z für ein aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt in der Oxidationsstufe +2 oder +3 oder Ti, Zr oder Hf in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ausgewähltes Übergangsmetall steht;
  - iii) L und L' jeweils unabhängig voneinander für eine anionische Ligandengruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, einem unsubstituierten oder substituierten Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis stehen oder beide Gruppen L zusammen mit Z für eine metallocyclische C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Hydrocarbylenstruktur stehen;
- handelt.

3. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, worin es sich bei dem Übergangsmetallkomplex um einen einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex der Formel



worin

- i) A jeweils unabhängig voneinander für ein Sauerstoff-, Schwefel-, Phosphor- oder Stickstoffatom steht;
  - ii) Z für ein aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt in der Oxidationsstufe +2 oder +3 oder Ti, Zr oder Hf in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ausgewähltes Übergangsmetall steht;
  - iii) L und L' jeweils unabhängig voneinander für eine anionische Ligandengruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, einem unsubstituierten oder substituierten Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis stehen oder beide Gruppen L zusammen mit Z für eine metallocyclische C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Hydrocarbylenstruktur stehen;
- handelt.

4. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, worin A jeweils für ein Stickstoffatom steht, L und L' jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Halogenatom oder einer Hydrocarbylgruppe oder Mischungen davon oder beide Gruppen L zusammen eine metallocyclische C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Hydrocarbylengruppe bilden, die mit Z eine 3- bis 7-gliedrige Ringstruktur bildet.

5. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 1 bis 3 steht und L der Übergangsmetallverbindung jeweils für ein Halogenatom steht.

6. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, worin mindestens eine Gruppe L des Übergangsmetallkomplexes aus Hydrocarbyl ausgewählt ist.

7. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 4, worin Z für Ni, Pd, Fe oder Co steht.

8. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2, worin Z für Ni oder Pd steht und L jeweils unabhängig voneinander für Chlor, Brom, Iod oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe steht.

9. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 3, worin Z für Eisen oder Cobalt steht und L jeweils unabhängig voneinander für Chlor, Brom, Iod oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe steht.

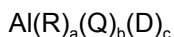
10. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

11. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

12. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 3, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.
13. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 4, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.
14. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 5, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.
15. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 7, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.
16. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 8, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.
17. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 9, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.
18. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
19. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 10, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
20. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 11, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
21. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 12, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
22. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 13, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
23. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 14, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
24. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 15, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
25. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 16, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
26. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 17, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
27. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, 10 oder 18, worin es sich bei dem anorganischen Oxid um Siliciumoxid handelt.
28. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, 10 oder 18, worin die Aluminiumverbindung in einer Menge vorliegt, die etwa 0,01 bis 1,9 mmol Aluminium pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, der Übergangsmetallkomplex in einer Menge vorliegt, die 5 bis 500 µmol Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, und das Molverhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 1:1 bis 20:1 beträgt.
29. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 27, worin die Aluminiumverbindung in einer Menge vorliegt, die etwa 0,01 bis 1,9 mmol Aluminium pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, der Übergangsmetallkomplex in einer Menge vorliegt, die 5 bis 500 µmol Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, und das Molverhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 1:1 bis 20:1 beträgt.

30. Zur Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen geeignete Katalysatorzusammensetzung, hergestellt durch Inkontaktbringen der Komponenten in einer einzigen Reaktionszone und in einer inerten Flüssigkeit, umfassend:

a) eine Aluminiumverbindung der Formel



worin

Al für ein Aluminiumatom steht;

R für eine Hydrocarbylgruppe steht;

Q für eine Hydrocarbyloxygruppe steht;

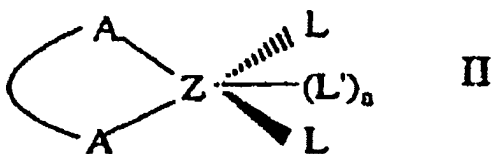
D für Wasserstoff oder Halogen steht und a, b und c jeweils für eine ganze Zahl von 0–3 stehen, mit der Maßgabe, daß die Summe von a + b + c gleich 3 ist;

b) anorganisches Oxid mit 0,01 bis 12 mmol/Gramm Oberflächenhydroxylgruppen, ausgewählt aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Chromoxid, Aluminiumphosphat oder Mischungen davon; und

c) ein Übergangsmetallkomplex, ausgewählt aus einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex, einem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex und Mischungen davon, wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ti, Zr oder Hf;

wobei die Komponenten in Mengen vorliegen, die 0,001 bis 2,1 mmol Aluminium und 1 bis 1000  $\mu\text{mol}$  Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid und ein Molverhältnis von Aluminium von a) zu Übergangsmetall von c) von 1:1 bis 25:1 ergeben.

31. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, worin es sich bei dem Übergangsmetallkomplex um einen einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex der Formel



worin

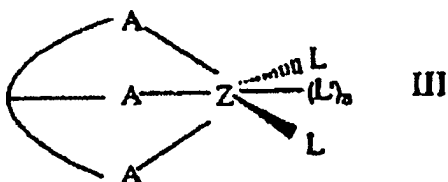
i) A jeweils unabhängig voneinander für ein Sauerstoff-, Schwefel-, Phosphor- oder Stickstoffatom steht;

ii) Z für ein aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt in der Oxidationsstufe +2 oder +3 oder Ti, Zr oder Hf in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ausgewähltes Übergangsmetall steht;

iii) L und L' jeweils unabhängig voneinander für eine anionische Ligandengruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, einem unsubstituierten oder substituierten Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis stehen oder beide Gruppen L zusammen mit Z für eine metallocyclische  $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ -Hydrocarbylenstruktur stehen;

handelt.

32. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, worin es sich bei dem Übergangsmetallkomplex um einen einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex der Formel



worin

i) A jeweils unabhängig voneinander für ein Sauerstoff-, Schwefel-, Phosphor- oder Stickstoffatom steht;

ii) Z für ein aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt in der Oxidationsstufe +2 oder +3 oder Ti, Zr oder Hf in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ausgewähltes Übergangsmetall steht;

iii) L und L' jeweils unabhängig voneinander für eine anionische Ligandengruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, einem unsubstituierten oder substituierten Radikal auf Kohlenwasserstoffbasis stehen oder beide Gruppen L zusammen mit Z für eine metallocyclische  $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ -Hydrocarbylenstruktur stehen;

handelt.

33. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 31 oder 32, worin A jeweils für ein Stickstoffatom steht, L und L' jeweils unabhängig voneinander für ein Halogenatom oder eine Hydrocarbylgruppe oder Mischungen davon stehen oder beide Gruppen L zusammen eine metallocyclische Hydrocarbylengruppe bilden, die mit Z eine 3- bis 7-gliedrige Ringstruktur bildet.

34. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 31 oder 32, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 1 bis 3 steht und L des Übergangsmetallkomplexes jeweils aus Halogenatom ausgewählt ist.

35. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 31 oder 32, worin mindestens eine Gruppe L des Übergangsmetallkomplexes aus Hydrocarbyl ausgewählt ist.

36. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, worin Z für Ni, Pd, Fe oder Co steht.

37. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 31, worin Z für Ni oder Pd steht und L jeweils unabhängig voneinander für Chlor, Brom, Iod oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe steht.

38. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 32, worin Z für Eisen oder Cobalt steht und L jeweils unabhängig voneinander für Chlor, Brom, Iod oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe steht.

39. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht. 40. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 31, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

40. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 32, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

41. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 33, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

42. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 34, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

43. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 35, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

44. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 36, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

45. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 38, worin „a“ der Aluminiumverbindung für 3 steht.

46. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

47. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 39, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

48. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 40, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

49. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 41, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

50. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 42, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

51. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 43, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

52. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 44, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5

mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

53. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 45, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

54. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 46, worin das anorganische Oxid einen gesamten flüchtigen Anteil von 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, einen Oberflächenhydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 5 mmol/g und eine Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.

55. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, 39 oder 47, worin es sich bei dem anorganischen Oxid um Siliciumoxid handelt.

56. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 30, 39 oder 47, worin die Aluminiumverbindung in einer Menge vorliegt, die etwa 0,01 bis 1,9 mmol Aluminium pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, der Übergangsmetallkomplex in einer Menge vorliegt, die 5 bis 500 µmol Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, und das Molverhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 1:1 bis 20:1 beträgt.

57. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 56, worin die Aluminiumverbindung in einer Menge vorliegt, die etwa 0,01 bis 1,9 mmol Aluminium pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, der Übergangsmetallkomplex in einer Menge vorliegt, die 5 bis 500 µmol Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid ergibt, und das Molverhältnis von Aluminium zu Übergangsmetall 1:1 bis 20:1 beträgt.

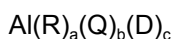
58. Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 30 bis 56, worin die Komponenten nacheinander in die inerte Flüssigkeit eingetragen werden, und zwar in der folgenden Reihenfolge: zuerst Komponente a), dann Komponente b) und dann Komponente c), und aus der Flüssigkeit eine feste Mischung gewonnen wird.

59. Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 30 bis 56, worin die Komponenten a), b) und c) im wesentlichen gleichzeitig in die inerte Flüssigkeit eingetragen und darin bei Temperaturen von 0 bis 50°C und Normaldruck gehalten werden.

60. Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 30 bis 56, worin die Komponenten a), b) und c) direkt in eine Olefinpolymerisationsreaktionszone eingetragen werden.

61. Verfahren zur Herstellung eines zur Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysators, bei dem man in einer Reaktionszone und in einer inerten Flüssigkeit die Komponenten in Kontakt bringt:

a) eine Aluminiumverbindung der Formel



worin

Al für ein Aluminiumatom steht;

R für eine Hydrocarbylgruppe steht;

Q für eine Hydrocarbyloxygruppe steht;

D für Wasserstoff oder Halogen steht und a, b und c jeweils für eine ganze Zahl von 0–3 stehen, mit der Maßgabe, daß die Summe von a + b + c gleich 3 ist;

b) anorganisches Oxid mit 0,01 bis 12 mmol/Gramm Oberflächenhydroxylgruppen, ausgewählt aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Chromoxid, Aluminiumphosphat oder Mischungen davon; und

c) ein Übergangsmetallkomplex, ausgewählt aus einem einen zweizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex, einem einen dreizähligen Liganden enthaltenden Übergangsmetallkomplex und Mischungen davon, wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ti, Zr oder Hf;

wobei die Komponenten in Mengen vorliegen, die 0,001 bis 2,1 mmol Aluminium und 1 bis 1000 µmol Übergangsmetall pro Gramm anorganisches Oxid und ein Molverhältnis von Aluminium von a) zu Übergangsmetall von c) von 1:1 bis 25:1 ergeben.

62. Verfahren nach Anspruch 62, bei dem man die Komponenten a), b) und c) im wesentlichen gleichzeitig

DE 600 25 386 T2 2006.09.21

in Kontakt bringt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen