

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12154 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 25/24**, 25/18, 25/22, 17/00, C08F 210/16
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08691
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2001 (27.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 39 626.7 9. August 2000 (09.08.2000) DE
100 40 860.5 21. August 2000 (21.08.2000) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BECKE, Sigurd** [DE/DE]; Vierkotter Feld 15, 51503 Rösrath (DE). **DENNINGER, Uwe** [DE/DE]; Peter-Landwehr-Strasse 9, 51469 Bergisch Gladbach (DE). **KAHLERT, Steffen** [DE/DE]; Gisbertstrasse 1, 51061 Köln (DE). **OBRECHT, Werner** [DE/DE]; Beethovenstrasse 4, 47447 Moers (DE). **SCHMID, Claudia** [DE/DE]; Fliederweg 12, 42799 Leichlingen (DE). **WINDISCH, Heike** [DE/DE]; Humboldtstrasse 51, 51379 Leverkusen (DE).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST SYSTEM FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a metal-free cyclopentadienide compound which can form a catalyst system in conjunction with a metallocene. Said catalyst system can be used for the polymerisation of olefins. The use of methylaluminoxane (MAO) or boronic compounds as co-catalysts can thus be dispensed with while still achieving high catalyst activity. The invention also relates to a method for producing said metal-free cyclopentadienide compound and the use thereof as a catalyst component in the production of polyolefins.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine metallfreie Cyclopentadienid-Verbindung, die in Verbindung mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf den Einsatz von Methylaluminoxan (MAO) oder borhaltigen Verbindungen als Kokatalysator verzichtet werden und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität erreicht werden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der metallfreien Cyclopentadienid-Verbindung sowie deren Verwendung als Katalysatorkomponente bei der Herstellung von Polyolefinen.

WO 02/12154 A2

Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine metallfreie Cyclopentadienid-Verbindung,
5 die in Verbindung mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches
zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf den Ein-
satz von Methylaluminoxan (MAO) oder borhaltigen Verbindungen als Cokataly-
sator verzichtet werden und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität erreicht werden.
Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der metallfreien
10 Cyclopentadienid-Verbindung sowie deren Verwendung als Katalysatorkomponente
bei der Herstellung von Polyolefinen.

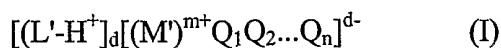
Metallhaltige Cyclopentadienid-Verbindungen sind seit langem bekannt. Beispiels-
weise bildet sich durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Butyllithium unter
15 Bildung des Cyclopentadienid-Anions (Cp-Anions) die Verbindung Cyclopenta-
dienyllithium. Vom Magnesium ist das Magnesocen bekannt, wobei zwei Cp-Anio-
nen an das Magnesium gebunden sind. Mit Übergangsmetallen bilden Cp-Anionen
stabile Komplexe. Beim Ferrocen sind es zwei Cp-Anionen, die das Metallatom so
einschließen, dass eine sog. Sandwich-Verbindung (Metallocen) entsteht. Die Bin-
20 dung zwischen dem Cp-Anion und dem Übergangsmetallatom ist bei den Metallo-
cenen besonders stabil, da die Koordination des Cp-Anions über die π -Elektronen
des C₅H₅-Ringes erfolgt.

Metallocene sind alleine nicht polymerisationsaktiv. In Kombination mit Cokatalysa-
25 toren, z.B. MAO entstehen aktive Polymerisationskatalysatoren (Macromol. Symp.
Vol. 97, July 1995).

Die Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenen und Alumoxanen haben jedoch
z.T. beträchtliche Nachteile. So lassen sich Alumoxane, insbesondere MAO, weder
30 in situ noch in einem Präformierungsverfahren mit hoher Reproduzierbarkeit her-
stellen. MAO ist ein Gemisch verschiedener Aluminiumalkyl-haltiger Spezies, die

miteinander im Gleichgewicht vorliegen, was auf Kosten der Reproduzierbarkeit bei der Polymerisation von olefinischen Verbindungen geht. Außerdem ist MAO nicht lagerstabil und verändert seine Zusammensetzung bei thermischer Beanspruchung. Ein weiterer schwerwiegender Nachteil ist der hohe Überschuss an MAO, der bei der Aktivierung von Metallocenen erforderlich ist. Das große MAO/Metallocen-Verhältnis ist aber eine zwingende Voraussetzung, um hohe Katalysatoraktivitäten zu erhalten. Hieraus resultiert jedoch ein entscheidender Verfahrensnachteil, da bei der Aufarbeitung die Aluminiumverbindungen von den Polymeren abgetrennt werden müssen. MAO ist außerdem ein kostenbestimmender Faktor bei der Verwendung von MAO-haltigen Katalysatorsystemen, was bedeutet, dass MAO-Überschüsse unwirtschaftlich sind.

In J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 wird das Tris(pentafluorphenyl)boran als Co-katalysator für Metallocendialkyle beschrieben. Die Polymerisationsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Tris(Pentafluorphenyl)boran ist jedoch ungenügend. In EP-A1-277 003 und EP-A1-277 004 werden ionische Katalysatorsysteme beschrieben, die durch Reaktion von Metallocenen mit ionisierenden Reagenzien hergestellt werden. Als ionisierende Reagenzien werden bevorzugt perfluorierte tetraaromatische Borat-Verbindungen, insbesondere Tetrakis(pentafluorphenyl)-borat-Verbindungen, eingesetzt (EP-A1-0 468 537, EP-A1-0 561 479). In EP-A1-0 561 479 wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



beschrieben, in der M ein Metall oder Metalloid der Gruppen V-B bis V-A des PSE der Elemente ist. Von Nachteil ist hier, dass die Bindungen zwischen M und den Resten Q_1 - Q_4 polarisiert ist.

Das führt zu einer Schwächung der Bindung, was zu einer Abspaltung der Gruppen Q_1 - Q_4 führen kann, welche auch in EP-A1-0 277 004 beschrieben ist.

Verbindungen des Typs BR_4^- , wie sie in EP-A1-0 561 479 beschrieben werden, können beim Kontakt mit Metallocendialkylen unter Abspaltung eines Alkylrestes dissoziieren, was als Nachteil anzusehen ist, da der Cokatalysator damit zerstört wird.

5

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine kokatalytisch wirksame thermodynamisch stabile Verbindung für die metallocenkatalysierte Polymerisation von ungesättigten Verbindungen zu finden, mit der die Nachteile des Standes der Technik ganz oder teilweise vermieden werden.

10

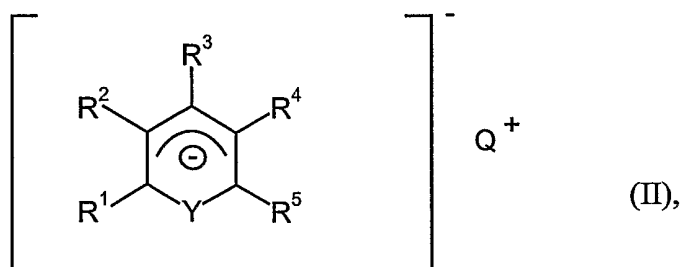
Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines Katalysatorsystems für die Olefinpolymerisation mit ausreichenden Polymerisationsaktivitäten. Insbesondere bestand die Aufgabe darin ein für die Herstellung von EPDM geeignetes Katalysatorsystem zu finden.

15

Es wurde nun gefunden, dass Cyclopentadienid-Verbindungen mit raumerfüllenden Substituenten sich für diese Aufgabe in besonderer Weise eignen.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine metall- und metalloiddfreie Cyclopentadienid-Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei

25

Q^+ ein Lewis-saures Kation gemäß der Lewis-Säure-Base-Theorie (wie beispielsweise in J. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New

York, 1988 S. 315f. beschrieben) bedeutet, vorzugsweise Carbonium-, Oxonium-, oder/und Sulfoniumkationen, insbesondere das Triphenylmethylenkation, darstellt oder

5 Q^+ ein Brönstedt-saures Kation gemäß der Brönstedt-Säure-Base-Theorie (wie beispielsweise in J. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988 S. 309f. beschrieben) bedeutet, bevorzugt Trialkylammonium-, Dialkylarylammonium-, oder/und Alkyldiarylammonium, insbesondere N,N-Dimethylanilinium, darstellt

10 Y eine $(CR_2^6)_m$ -Gruppe mit $m = 0$ bis 4 darstellt, wobei die Reste R^6 gleich oder verschieden sein können, wobei wenn $m = 0$ ist, der Ring geschlossen oder offen sein kann, mit der Maßgabe, dass wenn der Ring offen ist, die freien Valenzen an den endständigen C-Atomen durch Reste R abgesättigt sind, die die gleiche Bedeutung wie R^1-R^6 haben,

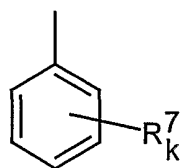
15 R^1-R^6 gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Phenyl, Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_6 - C_{10} -Halogenaryl, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy, C_6 - bis C_{20} -Aryl, C_6 - bis C_{10} -Aryloxy, C_2 - bis C_{10} -Alkenyl, C_7 - bis C_{40} -Arylalkenyl, C_2 - bis C_{10} -Alkynyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste substituiertes Silyl, C_1 - bis C_{20} -Kohlenwasserstoffreste substituiertes Amin darstellen,

25 mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Substituent, bevorzugt wenigstens zwei Substituenten, besonders bevorzugt wenigstens drei Substituenten raumerfüllend sind.

Als Metalloide werden die Elemente Bor und Aluminium bezeichnet.

30 Raumerfüllend im Sinne der Erfindung sind Substituenten, die die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Q^+ und dem Cyclopentadienid-Anion erschweren.

- Beispiele hierfür sind verzweigte Alkylgruppen, ein oder mehrfach substituierte Silylgruppen, ein oder mehrfach substituierte Aminogruppen, ein oder mehrfach substituierte Phosphinogruppen Aromaten, gegebenenfalls substituierte Aromaten, bevorzugt C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Alkoxyaryl, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₆-C₂₀-Chloraryl, C₁-C₁₀-Chloralkyl, C₆-C₂₀-Fluoraryl, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Alkoxyaryl, ganz besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₆-C₂₀-Fluoraryl, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Alkoxyaryl.
- 10 Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel II wobei mindestens ein R aus R¹-R⁶ einen halogenhaltiger, ganz besonders bevorzugt chlor- und/oder fluorhaltiger, Aromat der Formel VI



(VI)

- 15 darstellt, wobei

k eine ganze Zahl im Bereich von 1-5 darstellt und

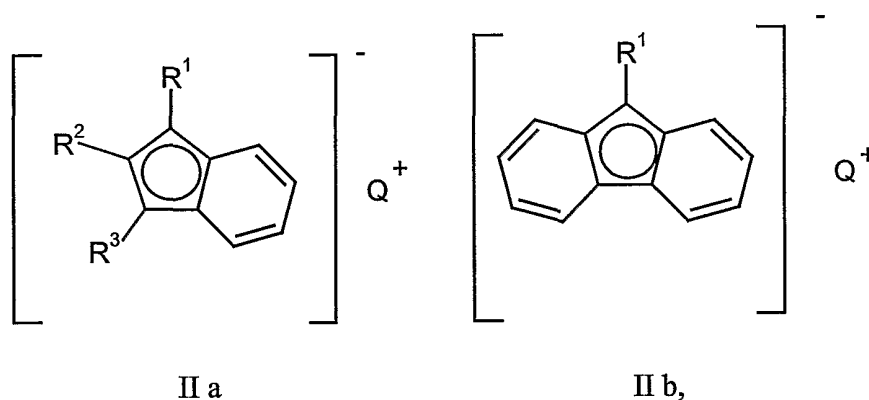
- R⁷ ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₅-Halogenalkyl mit der Maßgabe, dass wenigstens ein R⁷ Halogen oder C₁-C₂₅-Halogenalkyl darstellt, wobei Fluor und C₁-C₂₅-Fluoralkyle ganz besonders bevorzugt sind.
- 20

- Beispiele für Substituenten der Formel VI sind 4-Fluorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2,6-Difluorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3-Difluorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2,5-Difluorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 3,4-Difluorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3,5-Difluorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trifluorphenyl, 3,4,5-Trifluorphenyl, 2,3,4-Trifluorphenyl, 2,3,5-Trifluorphenyl, 2,3,6-Trifluorphenyl,
- 25

2,3,4,5-Tetrafluorphenyl, 2,3,5,6-Tetrafluorphenyl, Pentafluorphenyl, 4-(Trifluormethyl)phenyl, 2,6-Bis-(trifluormethyl)phenyl, 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl, 3,4,5-Tris-(trifluormethyl)phenyl, 2,4,4-Tris-(trifluormethyl)phenyl, besonders bevorzugt werden 4-Fluorphenyl, 2,6-Difluorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,4,6-Trifluorphenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl und den eben genannten Verbindungen entsprechenden Verbindungen, bei denen ein oder mehrere Fluoratome durch Chloratome ausgetauscht wurden, deren weitere Aufzählung jedoch nichts zusätzliches zum Verständnis der Anmeldung beitragen würde.

Die Reste R¹ bis R⁶ können jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, welche ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe N, P, Si enthalten können und 5 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen.

15 Beispielhaft seien genannt Verbindungen der Formel IIa und IIb:



20 wobei

Q^+ ein Lewis-saures Kation gemäß der Lewis-Säure-Base-Theorie (s.o.) bedeutet, vorzugsweise Carbonium-, Oxonium-, oder/und Sulfoniumkationen, insbesondere das Triphenylmethylkation, oder

25

Q^+ ein Brönstedt-saures Kation gemäß der Brönstedt-Säure-Base-Theorie (s.o.)

bedeutet, bevorzugt Trialkylammonium-, Dialkylarylammmonium-, oder/und Alkyldiarylammmonium, insbesondere N,N-Dimethylanilinium, und

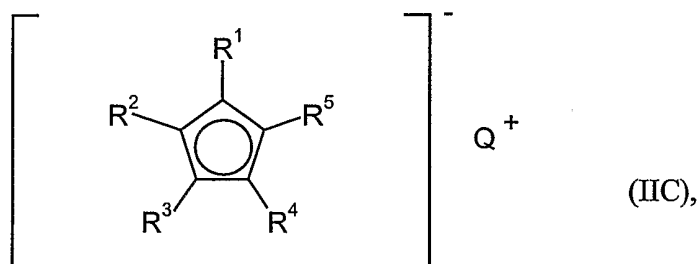
R¹-R³ die bei (II) genannte Bedeutung haben.

5

Es ist trivial, dass die Ringsysteme ihrerseits substituiert sein können. Als Substituenten sind beispielsweise die Beispiele für R¹-R⁶ geeignet.

10

Besonders bevorzugte Cyclopentadienid-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind Verbindungen der Formel (IIc)



wobei

15 R¹-R⁵ und Q⁺ die bereits genannte Bedeutung haben.

Zweckmäßigerweise geht man bei der Herstellung der in 1-Stellung arylsubstituierten Cyclopentadiene, Indene oder Fluorene von den entsprechenden Cyclopentadienonen, Indenonen oder Fluorenonen aus und überführt diese nach R. H. Lowack und K. P. C. Vollhardt (J. organomet. Chem., **1994**, 476, 25-329) in die Cyclopentadiene, Indene oder Fluorene.

20

Tetraarylsubstituierte Cyclopentadienone können, soweit sie nicht kommerziell verfügbar sind, nach W. Dilthey und F. Quint (J. prakt. Chem. **1930**, 128, 139) aus Benzilderivaten und 1,3-Diarylacetonen, nach M. Miura, S. Pivsa-Art, G. Dyker, J. Heiermann, T. Satoh, M. Nomura (Chem. Comm. **1998**, 1889) aus Zirconocendichlo-

25

rid und Arylbromiden durch eine Heck-Reaktion oder nach J. M. Birchall, F. L. Bowden, R. N. Hazeldine und A. b. P. Lever (J. Cem. Soc. (A) 1967, 747) durch Umsetzung entsprechender Tolane mit Dicobaltoktacobonyl hergestellt werden.

- 5 Aus diesen Cyclopentadienonen sind die in 1-Position arylsubstituierten Cyclopentadiene durch Reaktion mit Aryllithium oder Arylmagnesiumhalogeniden bei tiefen Temperaturen und anschließender Reduktion mit Zink/Essigsäure, Lithiumalanat oder anderen geeigneten Reduktionsmitteln erhältlich.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen metallfreien Cyclopentadienid-Verbindung stellt einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar und erfolgt bevorzugt durch Austausch eines Protons aus einer entsprechenden Dien-Verbindung, bevorzugt einem Cyclopentadien, bei dem die Substituenten R^1 - R^6 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen gegen ein Metall oder eine Organometallverbindung, bevorzugt ein
- 15 Alkalimetall oder eine Organometall-Verbindung der Gruppe 1, 12 oder 14.

Dies erfolgt durch Umsetzung mit einer Metallalkylverbindung oder einem Metall, bevorzugt einer Alkalimetallalkylverbindung oder einem Alkalimetall oder einer Organometall-Verbindung der Gruppe 12 oder 14. Als besonders geeignet haben sich

20 n-Butyllithium, tert-Butyllithium, Natrium und Kalium erwiesen.

Daran anschließend erfolgt die Reaktion mit einem Halogenid des entsprechenden metall- und metalloidefreien Kations um die Verbindungen (II) zu erhalten.

- 25 Als besonders vorteilhaft erwies sich die Reaktion mit Dimethylaniliniumhydrochlorid oder Trityliumchlorid. Geeignete Lösungsmittel für die Bildung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether und cyclische Ether. Beispiele hierfür sind Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Dialkylether und Tetrahydrofuran. Auch Mischungen
- 30 verschiedener Lösungsmittel sind geeignet.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist auch im technischen Maßstab einfach durchzuführen. Die Substanzen sind auf Grund ihres Kristallisationsvermögens in hoher Reinheit und guten Ausbeuten herstellbar. Zur Reinigung muss lediglich das bei der Reaktion entstehende Metallhalogenid entfernt werden, was auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen leicht gelingt.

Es wurde weiterhin gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen metallfreien Cyclopentadienid-Verbindungen zur Herstellung eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen eignen.

10

Daher sind Katalysatorsysteme enthaltend

- a) mindestens eine erfindungsgemäße Cyclopentadienid-Verbindung
- b) mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung

15

sowie gegebenenfalls zusätzlich enthaltend eine aluminiumorganische Verbindung ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Als gegebenenfalls vorhandene Aluminiumverbindungen eignen sich insbesondere Trialkylaluminiumverbindungen, Dialkylaluminiumhydride, Dialkylaluminiumchloride, Alkylaluminiumdichloride. Besonders seien hier genannt Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triisooktylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumchlorid.

25

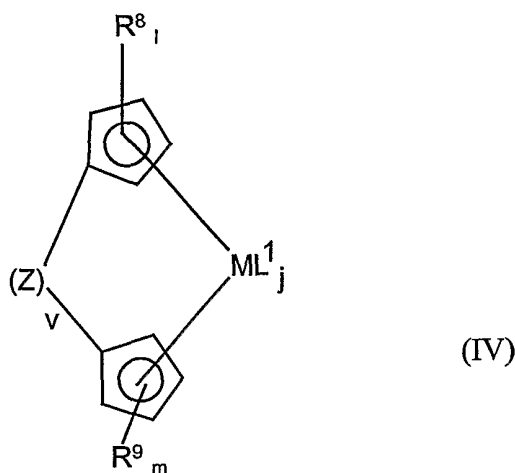
Als Organoübergangsmetallverbindung werden z.B. Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z.B. in EP-A1-0 129 368, EP-A1-0 561 479, EP-A1-0 545 304 und EP-A1-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Aminocyclopentadienylkomplexe, die z.B. in US-A-5,721,185 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP-A1-0 632 063 beschrieben, π -

30

Ligandsubstituierte Tetrahydropentalene wie in EP-A1-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden, in denen der komplexierende Ligand keinen Cyclopentadienylliganden enthält. Beispiele hierfür sind Diaminkomplexe der 3. und 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente gemäß IUPAC 1986, wie sie z.B. bei D. H. McConville, et al. *Macromolecules*, **1996**, 29, 5241 und bei D. H. McConville, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} -Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414 und Brookhart et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden.

Ferner lassen sich 2,6 Bis(imino)pyridyl-Komplexe der Gruppen 8-10 des Periodensystems der Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} -Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4049 und Gibson et al. *Chem. Comm.* **1998**, 849 beschrieben werden, einsetzen. Für die Zwecke der US-Patentpraxis werden die eben genannten Dokumente als Referenz in die vorliegende Anmeldung aufgenommen.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte und verbrückte Verbindungen der Formel IV



worin

- M ein Metall der 3-6 Gruppe des Periodensystems der Elemente gemäß IUPAC 1986 ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf
- 5 R⁸ für einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten steht und ausgewählt wird/werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, SiR¹⁰₃, BR¹⁰₂ oder PR¹⁰₂, worin R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff oder C₁- bis C₄₀ kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Halogenalkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Halogenarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, 10 eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₂-C₁₀-Alkynylgruppe, eine C₆-C₂₄-Heteroarylgruppe wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, im Falle von Halogenverbindungen wird Fluor und Chlor bevorzugt, ganz besonders Fluor. 15

Bei Vorliegen mehrerer Reste R⁸ können zwei oder mehr R⁸ so miteinander verbunden sein, dass diese Reste R⁸ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylrings ein C₄- bis C₂₄ Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

20

- R⁹ für einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten steht und ausgewählt wird/werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffatom, SiR¹¹₃, BR¹¹₂ oder PR¹¹₂ sind, worin R¹¹ gleich oder verschieden sind und ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff oder C₁- bis C₄₀ kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Halogenalkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Halogenarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, 25 eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₂-C₁₀-Alkynylgruppe, eine C₆-C₂₄-Heteroarylgruppe wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, im Falle von Halogenverbindungen wird Fluor und Chlor bevorzugt, ganz besonders Fluor. 30

Bei Vorliegen mehrerer Reste R^9 können zwei oder mehr R^9 so miteinander verbunden sein, dass diese Reste R^9 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylrings ein C_4 - bis C_{24} Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

5

1 gleich 5 für $v=0$ und

1 gleich 4 für $v=1$ ist,

10

m gleich 5 für $v=0$ und

m gleich 4 für $v=1$ ist,

15

L^1 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt wird/werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe, wie C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl, Halogen oder OR^{12} , SR^{12} , $OSiR^{12}_3$, SiR^{12}_3 , PR^{12}_2 , NR^{12}_2 bedeuten, worin R^{12} ein Halogen, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - bis C_{10} -Arylgruppe, eine halogenierte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe oder eine halogenierte C_6 - bis C_{10} -Arylgruppe sind oder

20

L^1 steht für eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutan-sulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

25

j eine ganze Zahl von 1 - 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1, wobei die Brücke kovalenten oder koordinativen Charakter haben kann.

30

Beispiele für Z sind Gruppen $M^2R^{13}R^{14}$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden eine C_1 - bis C_{20} kohlenwasserstoffhaltige Gruppe, wie C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$,
 5 $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, $Ge(CH_3)_2$, $Sn(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2'-(C_6H_4)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^{12} und/oder R^{13} ein mono oder polycyclisches Ringsystem bilden.

10 Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel IV insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, dass sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist in diesem Falle bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7- oder 2,4,5,6-
 15 Stellung, mit C_1 - bis C_{20} Kohlenwasserstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel IV können als reine racemische oder als reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch
 20 Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Bevorzugte Beispiele für Metallocenverbindungen der Formel (IV) sind:

25 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichloro-
 zirkonium
 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropen-
 talen)]-dichlorozirkonium
 10 [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
 dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloro-
 titan
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloro-
 15 zirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloro-
 hafnium
 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroin-
 denyll)]-dichlorotitan
 20 4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 dichlorotitan
 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 dichlorotitan
 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -
 25 4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroin-
 denyll)]-dichlorozirkonium
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan
 30 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan

- (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- 5 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1 H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-, η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
 Tetrachloro-[(η^5 -cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 10 [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 15 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 20 4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 25 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- 30 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

- (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 5 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1 H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-, η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
 10 nium
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

- 5 Eingesetzt werden kann das Katalysatorsystem sowohl für die homogene als auch für die heterogene Polymerisation von Olefinen. Bei der heterogenen Polymerisation wird zusätzlich ein Trägermaterial eingesetzt, dass gegebenenfalls vorbehandelt ist.

10 Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems Teil der vorliegenden Erfindung.

15 Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ polymerisiert, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 20 But-1-en, Pent-1-en, 4-Methylpent-1-en. Hex-1-en, Oct-1-en, Isobutylen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen, nicht-konjugierte Diene wie, Vinylnorbornen, Ethinylnorbornen oder 1,4-Hexadien, Methyloctadien, Biscyclopentadien oder Metacrylsäuremethylester.

25 Insbesondere werden folgende Ausgangsstoffe polymerisiert:

Propylen oder Ethylen werden homopolymerisiert.

30 Ethylen wird mit einem oder mehreren C_3-C_{20} -1-Olefinen, insbesondere Propylen, copolymerisiert.

Ethylen wird mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen und/oder einem oder mehreren nichtkonjugierten C₄-C₂₀-Dienen insbesondere Ethylnorbornen, Vinylnorbornen, 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien, Methyloctadien, copolymerisiert.

5

Ethylen und Cyclische Olefine, wie Norbornen werden copolymerisiert.

Es kann vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auf einen Träger aufzubringen.

10

Als Trägermaterialien werden bevorzugt teilchenförmige, organische oder anorganische Feststoffe, deren Porenvolumen zwischen 0,1 und 15 ml/g beträgt, bevorzugt zwischen 0,25 und 5 ml/g, deren spezifische Oberfläche größer als 1 ist, bevorzugt 10 bis 1000 m²/g (BET), deren Korngröße zwischen 10 und 2500 µm beträgt, bevorzugt zwischen 50 und 1000 µm, und die an ihrer Oberfläche in geeigneter Weise modifiziert sein können, eingesetzt.

15

Die spezifische Oberfläche wird in üblicher Weise bestimmt nach DIN 66 131, das Porenvolumen durch die Zentrifugationsmethode nach McDaniel, *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 78, 31 und die Teilchengröße nach Cornillaut, *Appl. Opt.* 1972, 11, 265.

20

Als geeignete anorganische Feststoffe seien beispielsweise genannt: Silicagele, Fällungskieselsäuren, Tone, Alumosilikate, Talkum, Zeolithe, Ruß, anorganische Oxide, wie beispielsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titandioxid, anorganische Chloride, wie beispielsweise Magnesiumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid, oder Calciumcarbonat.

25

Die genannten, anorganischen Feststoffe, die der obengenannten Spezifikation genügen und deshalb für die Verwendung als Trägermaterialien besonders geeignet sind, werden beispielsweise näher beschrieben in Ullmanns Enzyklopädie der tech-

30

nischen Chemie, Band 21, S. 439 ff (Silicagele), Band 23, S. 311 ff (Tone), Band 14, S. 633 ff (Ruße) und Band 24, S. 575 ff (Zeolithe).

5 Als organische Feststoffe eignen sich pulverförmige, polymere Materialien, bevorzugt in Form frei fließender Pulver, mit den obengenannten Eigenschaften. Beispiels-
haft seien genannt, ohne die vorliegende Erfindung einschränken zu wollen: Poly-
olefine, wie beispielsweise Polyethen, Polypropen, Polystyrol, Polystyrol-*co*-divi-
nylbenzol, Polybutadien, Polyether, wie beispielsweise Polyethylenylenoxid, Poly-
oxytetramethylen oder Polysulfide, wie beispielsweise Poly-*p*-phenylensulfid. Be-
10 sonders geeignete Materialien sind Polypropylen, Polystyrol oder Polystyrol-*co*-di-
vinylbenzol.

Die genannten organischen Feststoffe, die der obengenannten Spezifikation genügen
und deshalb für die Verwendung als Trägermaterialien besonders geeignet sind, wer-
15 den beispielsweise näher beschrieben in Ullmanns Enzyklopädie der technischen
Chemie, Band 19, S. 195 ff (Polypropylen), und Band 19, S. 265 ff (Polystyrol).

Die Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems kann in einem weiten Tempera-
turbereich erfolgen. Im allgemeinen liegt die Temperatur zwischen Schmelz- und
20 Siedepunkt des inerten Lösungsmittelgemisches. Üblicherweise wird bei Temperatu-
ren von -50 bis +200°C, bevorzugt -20 bis 100°C, besonders bevorzugt 20 bis 60°C,
gearbeitet.

Auf Grund der hervorragenden Stabilität in Lösung kann das erfindungsgemäße
25 Katalysatorsystem besonders gut in einem technischem Kontiprozess im Lösungs-
verfahren eingesetzt werden.

Die Erfindung wird an Hand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele**Allgemeine Angaben:**

- 5 Die Herstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über einem geeigneten Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Die Verbindungen wurden mit ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und ^{19}F -NMR
10 charakterisiert. Andere käufliche Edukte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Folgende Substanzen wurden kommerziell bezogen:

Firma Witco: Triisobutylaluminium (TIBA), Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid;

- 15 Firma Messer Griesheim GmbH: Ethylen, Propylen (Reinheit 3.5);

Polymercharakterisierung: Die IR-spektroskopische Ermittlung der Polymerzusammensetzung erfolgte gemäß ASTM D 3900.

- 20 **Beispiele:**

Beispiel 1**Herstellung von Diiodacetylen**

25

In einem 1-Liter-Rundkolben, welcher mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen ist, wird durch Zutropfen von Wasser zu 380 g Calciumcarbid ein stetiger Acetylenstrom entwickelt. Ein zweiter Kolben von 2 Liter Inhalt wird mit einer Lösung von 80 g Kaliumiodid in 200 ml Wasser und 400 ml 1N Natronlauge in
30 Wasser befüllt. Unter Eiskühlung und Rühren wird das im ersten Kolben entwickelte Acetylen in den zweiten Kolben eingeleitet, während gleichzeitig eine etwa 1N frisch

hergestellte Natriumhypochloridlösung zugetropft wird. Beim Eintropfen bildet sich zunächst eine Gelbfärbung, die aber schnell verschwindet, worauf weißes Diiodacetylen ausfällt. Man lässt solange Hypochlorid zutropfen, bis die anfängliche Gelbfärbung nicht mehr auftritt. Das entstandene Diiodacetylen wird abfiltriert und anschließend in einem Exsiccator über Phosphor(V)oxid getrocknet. Nach dem Trocknen erhält man 42 g Diiodacetylen.

Beispiel 2

10 Herstellung von Decafluortolan

In einem 1-Liter Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 7,37 g Magnesiumspäne mit 100 ml Diethylether überschichtet. zu dieser Mischung wurden 74, 09 g Brompentafluorbenzol unter ständigem Rühren langsam zugetropft. Nach Ende des Zutropfens wurde mit einem Wasserbad bis zum gelinden Sieden erhitzt und ca. 30 Minuten am Rückfluss gekocht, bis keine Magnesiumspäne mehr vorhanden waren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 300 ml Diethylether und anschließend 2,79 g getrocknetes Cobalt(II)chlorid zugegeben. Unter starkem Rühren wird nun bei einer Temperatur von -20°C 41,67 g Diiodacetylen gelöst in 300 ml Diethylether langsam zugetropft und danach noch weitere 2 Stunden gerührt. Die Mischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und mit 20 %-iger Essigsäure versetzt. Nach 4-maligem Waschen mit 300 ml Wasser wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 23,5 g Decafluortolan.

Beispiel 3Herstellung von 2,3,4,5-Tetrakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienon

- 5 23,21 g Dicobaltoctacarbonyl werden in 200 ml Decalin gelöst zu der Lösung werden unter starkem Rühren portionsweise insgesamt 23,4 g Decafluortolan zugegeben. Die Lösung wird anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 16 Stunden bei 190°C gerührt. Das Decalin wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in reichlich Methylenchlorid aufgenommen und auf eine mit Aluminiumoxid gestopfte Säule gegeben. Von dieser Säule wird das Produkt mit ca. 8 Liter Methylenchlorid heruntergewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 26,24 g Produkt als oranges Pulver.

Beispiel 4

15

Herstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(pentafluor)phenylcyclopentadien

- 2,7 g Pentafluorbenzol werden in 50 ml Diethyleter gelöst und auf -70°C gekühlt. Anschließend werden 10 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan langsam zugetropft, wobei die Temperatur -55°C nicht übersteigen darf. Nach dem Zutropfen wird noch 3 Stunden bei -70°C gerührt. Zu der entstandenen Lösung wird eine Lösung von 9,67 g 2,3,4,5-Tetrakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienon in 80 ml THF so langsam zugetropft, dass die Temperatur -70°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 15 ml Eisessig und 4,5 ml 48 %-iger HBr versetzt. Die Suspension wird 30 Minuten am Rückfluss gekocht und danach noch und 3,5 ml 48 %-ige HBr zugegeben. Zur Reduktion erfolgt im Anschluss daran die Zugabe 3,5 g Zinkstaub in kleinen Portionen. Nach 30 Trocknen des Rohproduktes im Vakuum wird in Methylenchlorid umkristallisiert. Es

werden 6,7 g 1,2,3,4,5-Pentakis(pentafluor)phenylcyclopentadien als hellgelber mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Beispiel 5

5

Herstellung von 1-Pentafluorphenyl-2,3-diphenylinden

5,95 g Pentafluorbenzol werden in 50 ml Diethyleter gelöst und auf -70°C gekühlt. Anschließend werden 22,1 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium in
10 Hexan langsam zugetropft, wobei die Temperatur -55°C nicht übersteigen darf. Nach dem Zutropfen wird noch 3 Stunden bei -70°C gerührt. Zu der entstandenen Lösung wird eine Lösung von 10 g 2,3-Diphenylindon in 50 ml THF so langsam zugetropft, dass die Temperatur -70°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtempe-
15 ratur erwärmt und 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 40,8 ml Eisessig und 12,8 ml 48 %-iger HBr versetzt. Die Suspension wird 30 Minuten am Rückfluss gekocht und danach noch 9,7 ml 48 %-ige HBr zugegeben. Zur Reduktion erfolgt im Anschluss daran die Zugabe 9,6 g Zinkstaub in kleinen Portionen. Nach Trocknen des Rohproduktes im
20 Vakuum wird in Methylenchlorid umkristallisiert. Es werden 8,3 g 1-Pentafluorphenyl-2,3-diphenylinden als kristalliner Feststoff erhalten.

Beispiel 6

25

Herstellung von 1-Pentafluorphenylfluoren

9,33 g Pentafluorbenzol werden in 50 ml Diethyleter gelöst und auf -70°C gekühlt. Anschließend werden 35 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan langsam zugetropft, wobei die Temperatur -55°C nicht übersteigen darf. Nach dem
30 Zutropfen wird noch 3 Stunden bei -70°C gerührt. Zu der entstandenen Lösung wird eine Lösung von 10 g Fluorenon in 80 ml THF so langsam zugetropft, dass die Tem-

peratur -70°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 64 ml Eisessig und 19 ml 48 %-iger HBr versetzt.
5 Die Suspension wird 30 Minuten am Rückfluss gekocht und danach noch 15 ml 48 %-ige HBr zugegeben. Zur Reduktion erfolgt im Anschluss daran die Zugabe 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen. Nach Trocknen des Rohproduktes im Vakuum wird in Methylenchlorid umkristallisiert. Es werden 7,7 g 1-Pentafluorphenylfluoren als mikrokristalliner Feststoff erhalten.

10

Beispiel 7

Herstellung von Triphenylmethylium-1,2,3,4-teraphenyl- 5-pentafluorphenylcyclopentadienid

15

2 g 1,2,3,4-Teraphenyl-5-pentafluorphenylcyclopentadien werden in 20 ml getrocknetem THF gelöst und bei -78°C mit 2,8 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach der Zugabe des n-Butyllithiums wird die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird
20 die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt und mit 1,25 g Triphenylmethylchlorid umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird wiederum 4 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 20 ml getrocknetem Diethylether aufgenommen und über eine G4-Fritte filtriert um das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Aus der so erhaltenen
25 Produktlösung wird der Diethylether im Vakuum entfernt. Es werden 811 mg Triphenylmethylium-1,2,3,4-teraphenyl- 5-pentafluorphenylcyclopentadienid erhalten.

Beispiel 8Herstellung von N,N-Dimethylanilinium-1,2,3,4-teraphenyl-5-pentafluorphenylcyclopentadienid

5
2 g 1,2,3,4-Teraphenyl-5-pentafluorphenylcyclopentadien werden in 20 ml getrocknetem THF gelöst und bei -78°C mit 2,8 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach der Zugabe des n-Butyllithiums wird die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird
10 die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt und mit 0,706 g N,N-Dimethylaniliniumhydrochlorid umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird wiederum 4 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 20 ml getrocknetem Diethylether aufgenommen und über eine G4-Fritte filtriert um das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Aus der so
15 erhaltenen Produktlösung wird der Diethylether im Vakuum entfernt. Es werden 402 mg N,N-Dimethylanilinium-1,2,3,4-teraphenyl-5-pentafluorphenylcyclopentadienid erhalten.

Beispiel 9

20
Herstellung von Triphenylmethylium-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienid

0,8 g 1,2,3,4,5-Pentakis(pentafluor)phenylcyclopentadien werden in 20 ml getrocknetem THF gelöst und bei -78°C mit 0,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von tert-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach der Zugabe des tert-Butyllithiums wird die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt und mit 0,24 g Triphenylmethylnchlorid umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird wiederum 4 Stunden
25 gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 20 ml getrocknetem Diethylether aufgenommen und über eine G4-Fritte filtriert um

das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Aus der so erhaltenen Produktlösung wird der Diethylether im Vakuum entfernt. Es werden 700 mg Triphenylmethylium-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienid erhalten.

5 **Beispiel 10**

Herstellung von N,N-Dimethylanilinium-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienid

- 10 0,8 g 1,2,3,4,5-Pentakis(pentafluor)phenylcyclopentadien werden in 20 ml getrocknetem THF gelöst und bei -78°C mit 0,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von tert-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach der Zugabe des tert-Butyllithiums wird die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt und mit 0,14 g N,N-Dimethylaniliniumhydrochlorid umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird wiederum
- 15 4 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 20 ml getrocknetem Diethylether aufgenommen und über eine G4-Fritte filtriert um das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Aus der so erhaltenen Produktlösung wird der Diethylether im Vakuum entfernt. Es werden 0,92
- 20 mg N,N-Dimethylanilinium-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienid erhalten.

Beispiel 11

- 25 Copolymerisation von Ethylen und Propylen

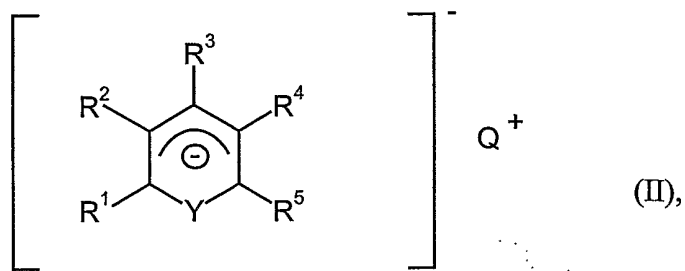
- In einen 1,4 l-Stahl-Autoklaven, der mit einem mechanischen Rührer, Manometer, Temperaturfühler, einer Temperatusteuvorrichtung, einer Katalysatorschleuse und Monomerdosiervorrichtungen für Ethylen und Propylen ausgestattet ist, wurden
- 30 500 ml Toluol, 4 mmol Triisobutylaluminium und 2,5 µmol Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirconiumdichlorid vorgelegt. Die Innentemperatur wurde mit einem Ther-

mostaten auf 40°C eingestellt. Anschließend wurden 14 g Ethylen und 33 g Propylen zudosiert. Durch Zugabe von 5 µmol der Verbindung N,N-Dimethylanilinium-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienid wurde die Polymerisation gestartet. Ethylen und Propylen wurden im Massenverhältnis von 70:30 kontinuierlich zudosiert, so dass bei 40°C der Druck konstant 7 bar betrug. Nach 15 Minuten wurden erneut 5 µmol der Verbindung N,N-Dimethylanilinium-1,2,3,4,5-pentakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienid zugegeben. Nach einer Stunde Polymerisationszeit wurde die Reaktion abgestoppt, das Polymer in Methanol ausgefällt, isoliert und 20 h bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 20,8 g eines hochmolekularen Copolymeren mit folgender Zusammensetzung: 73,2 Gew.-% Ethylen, 26,8 Gew.-% Propylen (IR-spektroskopische Ermittlung).

Patentansprüche:

1. Metall- und metalloidfremde Cyclopentadienid-Verbindung der allgemeinen Formel (II)

5



wobei

10 Q^+ ein Lewis-saures Kation gemäß der Lewis-Säure-Base-Theorie bedeutet, vorzugsweise Carbonium-, Oxonium-, oder/und Sulfoniumkationen oder

15 Q^+ ein Brönstedt-saures Kation gemäß der Brönstedt-Säure-Base-Theorie bedeutet,

20 Y eine $(CR_2^6)_m$ -Gruppe mit $m = 0$ bis 4 darstellt, wobei die Reste R^6 gleich oder verschieden sein können, wobei wenn $m = 0$ ist, der Ring geschlossen oder offen sein kann, mit der Maßgabe, dass wenn der Ring offen ist, die freien Valenzen an den endständigen C-Atomen durch Reste R abgesättigt sind, die die gleiche Bedeutung wie R^1 - R^6 haben,

25 R^1 - R^6 gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Phenyl, Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_6 - C_{10} -Halogenaryl, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy, C_6 - bis

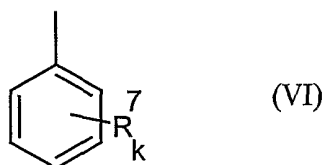
- 30 -

C₂₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, C₂- bis C₁₀-Alkenyl, C₇- bis C₄₀-Arylalkenyl, C₂- bis C₁₀ Alkynyl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste substituiertes Silyl, C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffreste substituiertes Amin darstellen,

5

mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Substituent, bevorzugt wenigstens zwei Substituenten, besonders bevorzugt wenigstens drei Substituenten raumerfüllend sind.

- 10 2. Metall- und metalloiddfreie Cyclopentadienid-Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein R aus R¹-R⁶ einen halogenhaltigen Aromat der Formel VI



15

darstellt, wobei

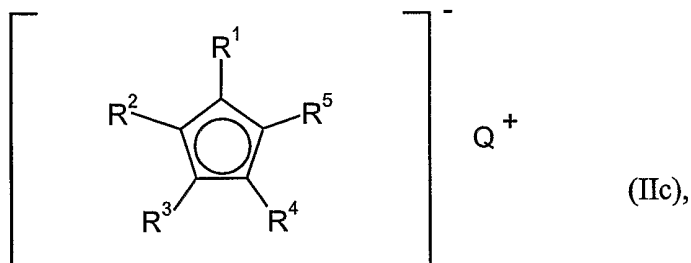
k eine ganze Zahl im Bereich von 1-5 darstellt und

- 20 R⁷ ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₅-Halogenalkyl mit der Maßgabe, dass wenigstens ein R⁷ Halogen oder C₁-C₂₅-Halogenalkyl darstellt.

- 25 3. Metall- und metalloiddfreie Cyclopentadienid-Verbindung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein R aus R¹-R⁶ ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus 4-Fluorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3- Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 2- Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2,6-Difluorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3-Difluorphenyl, 2,3-

Dichlorphenyl, 2,5-Difluorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 3,4-Difluorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3,5-Difluorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trifluorphenyl, 3,4,5-Trifluorphenyl, 2,3,4-Trifluorphenyl, 2,3,5-Trifluorphenyl, 2,3,6-Trifluorphenyl, 2,3,4,5-Tetrafluorphenyl, 2,3,5,6-Tetrafluorphenyl, 4,5,6-Tetrafluorphenyl, Pentafluorphenyl, 4-(Trifluormethyl)phenyl, 2,6-Bis-(trifluormethyl)phenyl, 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl, 3,4,5-Tris-(trifluormethyl)phenyl, 2,4,4-Tris-(trifluormethyl)phenyl, besonders bevorzugt werden 4-Fluorphenyl, 2,6-Difluorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,4,6-Trifluorphenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl und den eben genannten Verbindungen entsprechenden Verbindungen, bei denen ein oder mehrer Fluoratome durch Chloratome ausgetauscht wurden.

4. Metall- und metalloidfremde Cyclopentadienid-Verbindung der allgemeinen Formel (IIc)



wobei

Q^+ ein Lewis-saures Kation gemäß der Lewis-Säure-Base-Theorie bedeutet, vorzugsweise Carbonium-, Oxonium-, oder/und Sulfoniumkationen oder

Q^+ ein Brönstedt-saures Kation gemäß der Brönstedt-Säure-Base-Theorie bedeutet,

5 R¹-R⁵ gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Phenyl, Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Halogenaryl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, C₂- bis C₁₀-Alkenyl, C₇- bis C₄₀-Arylalkenyl, C₂- bis C₁₀-Alkynyl, gegebenenfalls durch C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste substituiertes Silyl, C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffreste substituiertes Amin darstellen,

10 mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Substituent, bevorzugt wenigstens zwei Substituenten, besonders bevorzugt wenigstens drei Substituenten raumerfüllend sind.

15 5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein entsprechend mit den Substituenten R¹-R⁶ substituiertes Cyclopentadien mit einer Metallalkylverbindung oder einem Metall umsetzt, wobei

20 R¹-R⁶ gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Phenyl, Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Halogenaryl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, C₂- bis C₁₀-Alkenyl, C₇- bis C₄₀-Arylalkenyl, C₂- bis C₁₀-Alkynyl, 25 gegebenenfalls durch C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste substituiertes Silyl, C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffreste substituiertes Amin darstellen,

30 mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Substituent, bevorzugt wenigstens zwei Substituenten, besonders bevorzugt wenigstens drei Substituenten raumerfüllend sind,

- b) das Reaktionsprodukt anschließend mit einem Halogenid eines nicht-metallischen Kations umsetzt
- 5 c) das Metallhalogenid entfernt.
6. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von
- 10 a) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung
- b) mindestens einer Cyclopentadienid-Verbindung gemäß Anspruch 1 sowie gegebenenfalls
- 15 c) einer oder mehrerer aluminiumorganischen Verbindungen
- polymerisiert.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine
- 20 Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, 4-Methylpent-1-en, Hex-1-en, Oct-1-en, Isobutylen, Styrol, Norbornen, Tetracyclododecen und/oder nicht-konjugierte Diene eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) und/oder b) auf einem Träger aufgebracht eingesetzt werden.
- 25 9. Verwendung einer metall- und metalloidfren Cyclopentadienid-Verbindung gemäß Anspruch 1 als Katalysator oder Katalysatorbestandteil.