

Post-Metallocene in der industriellen Polyolefinproduktion

Moritz C. Baier, Martin A. Zuideveld und Stefan Mecking*

Stichwörter:

Industrielle Chemie · Katalyse ·
Polyolefine · Post-Metallocene

Rolf Mülhaupt zum 60. Geburtstag gewidmet



Das Studium der Polymerisationskatalyse mit Post-Metallocenen reicht methodisch von grundlegenden mechanistischen Untersuchungen der Polymerisationsmechanismen über Katalysatordesign bis hin zur Untersuchung der Materialeigenschaften der hergestellten Polyolefine. Ein gemeinsames Ziel all dieser Arbeiten ist die Schöpfung neuer, in der Praxis verwendbarer Werkstoffe und Polymerisationsverfahren. Dieser Aufsatz gibt einen umfassenden Überblick über Post-Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, die den Weg in die praktische Anwendung gefunden haben. Die entscheidenden Eigenschaften für den Erfolg dieser Katalysatoren werden beschrieben.

1. Einleitung

Die katalytische Insertionspolymerisation von Olefinen ist eine der am meisten untersuchten chemischen Reaktionen. Ein Meilenstein hinsichtlich des mechanistischen Verständnisses und rationalen Katalysatordesigns war dabei die Entdeckung in den 1980er Jahren, dass ansa-Metallocene eine Kontrolle über die Taktizität von Polypropylen ermöglichen.^[1] Dies war der Auslöser für eine intensive Erforschung der Metallocenkatalysatoren durch zahlreiche akademische und industrielle Labore.^[2] In den 1990er Jahren weitete sich dieses Interesse auf die Polymerisationskatalyse durch definierte Metallkomplexe mit anderen Ligandenstrukturen aus, die zusammenfassend als Post-Metallocene bezeichnet werden. Ein frühes bedeutendes Beispiel sind die Halbsandwich-Cyclopentadienyl-Amido-Titan-Katalysatoren für die Ethylen/1-Olefin-Copolymerisation. Diese Entwicklungen wurden durch die Entdeckung kationischer Olefinpolymerisationskatalysatoren mit späten Übergangsmetallen noch weiter bereichert. Somit wurde ein weites Feld an Koordinationsverbindungen und metallorganischen Spezies quer durch das Periodensystem untersucht. Die Breite dieser Untersuchungen wurde in umfassenden Übersichtsartikeln in dieser wie auch in anderen Zeitschriften beschrieben.^[3-6] In diesem Bereich wurden sogar die grundlegenden Untersuchungen der Koordinationschemie und Mechanismen offensichtlich mit dem Hintergrund durchgeführt, neue Katalysatoren für bessere Polymerisationsverfahren zu finden oder leistungsfähigere Polyolefinwerkstoffe herzustellen. Dies wirft die Frage auf, inwiefern diese Entwicklungen tatsächlich in der Praxis erfolgreich waren. Hier wird ein umfassender Überblick über Katalysatorsysteme gegeben, die industriell eingesetzt werden, einschließlich der für ihre Anwendung entscheidenden grundlegenden metallorganischen und koordinativen Eigenschaften.

2009 belief sich die Jahresproduktion an Polyolefinen auf 110 Millionen Tonnen. Diese teilen sich in 44 Mio. Tonnen pro Jahr Polypropylen (PP) und 67 Mio. Tonnen pro Jahr Polyethylen (PE; in Form von HDPE, LLDPE und LDPE, mit HD = high density, LLD = linear low density, LD = low density) auf.^[7] Abgesehen von LDPE, das durch radikalische Polymerisation bei hohen Drücken und Temperaturen hergestellt wird, werden alle diese Polymere mithilfe katalytischer Insertionspolymerisation produziert. Dies ist eine der

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9879
2. Aktivatoren	9880
3. Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren	9882
4. Phosphinimidkatalysatoren	9884
5. Ketimid- und Amidinatkomplexe für die EPDM-Produktion	9886
6. Diamidokatalysatoren für die Produktion von bimodalem Polyethylen	9886
7. Imino-Amido-Katalysatoren	9887
8. Pyridyl-Amido-Katalysatoren	9888
9. Phenoxyiminkatalysatoren	9889
10. Chain-Shuttling-Polymerisation	9891
11. Kationische Ethylenpolymerisationskatalysatoren später Übergangsmetalle	9893
12. Katalytische Polymerisation zu syndiotaktischem Polystyrol	9894
13. Nickel- und Palladiumkatalysatoren für die Herstellung von Polynorbornen	9895
14. Zusammenfassung	9897

bedeutendsten industriellen Anwendungen der Katalyse. Zum größten Teil werden diese Polymere durch Ziegler-Natta-Katalyse mit Multizentren-Heterogenkatalysatoren hergestellt, die aus einfachen Titanverbindungen wie $TiCl_4$, Aktivatoren, Donoren und einem Trägermaterial wie $MgCl_2$ gebildet werden. Es gibt allerdings auch einen wachsenden Markt für mithilfe von Single-Site-Katalysatoren hergestellte Polyolefine, die eine definiertere Mikrostruktur, präzise

[*] M. Sc. M. C. Baier, Prof. Dr. S. Mecking
Fachbereich Chemie
Lehrstuhl für Chemische Materialwissenschaft
Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: stefan.mecking@uni-konstanz.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-konstanz.de/agmeck/>
Dr. M. A. Zuideveld
Medium and High Throughput Polyolefin Research
SABIC, Science and Technology Center, Geleen
Urmonderbaan 22, P.O. 18, 6160 MD Geleen (Niederlande)

kontrollierbare Molekulargewichtsverteilungen, bessere mechanische Eigenschaften und eine höhere Transparenz aufweisen. 2009 basierte ein Viertel (ca. 5 Mio. t) der weltweiten LLDPE-Produktion auf Single-Site-Katalysatoren. Außerdem wurden weitere 3 Mio. t HDPE und ca. 1 Mio. t PP mit Single-Site-Technologien hergestellt.^[8] Diese Single-Site-Katalysatoren sind häufig Metallocene, allerdings wurden in den letzten beiden Jahrzehnten vermehrt auch Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Post-Metallocenkatalysatoren kommerzialisiert. Aus naheliegenden Gründen werden die Details der angewendeten Technologien und der Umfang ihrer Verwendung von unterschiedlichen Firmen mehr oder weniger weit offen gelegt, was in manchen Fällen einen gewissen Interpretationsspielraum lässt.

2. Aktivatoren

Genauso wie Metallocenkatalysatoren benötigen die meisten industriell relevanten Post-Metallocenkatalysatoren einen Aktivator, um das katalytisch aktive Metallzentrum zu bilden.^[4,9] Während die Klasse der Post-Metallocenkatalysatoren an sich aus vielen verschiedenen Katalysatorfamilien zusammengesetzt ist, sind die Aktivatoren (Cokatalysatoren) tatsächlich oft die gleichen wie für die Metallocenkatalysatoren. Somit scheint die Entwicklung neuer Aktivatoren nicht auf eine spezielle Katalysatorklasse abzuzielen. Die altbekannten Aktivatoren, die bis in die 1990er Jahre entwickelt wurden, werden immer noch verwendet und sind einfach von kommerziellen Anbietern zu beziehen. Diese Aktivatoren umfassen die Aluminoxane (Methylalumininoxane (MAO) und modifizierte Methylalumininoxane, die zusätzlich längere Alkylgruppen enthalten (MMAO)), Tris(pentafluorphenyl)boran sowie die Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-basierende Ionenpaare, die üblicherweise ein Triphenylcarbenium- oder Ammoniumkation (z. B. PhNHMe_2^+) aufweisen.^[9]

Für die Polymerisation in Lösung müssen diese Aktivatoren in unpolaren Lösungsmitteln wie Isopar E oder Hexanen löslich sein. Während das in Hexanen lösliche, modifizierte Methylaluminoxan (MMAO) und Tris(pentafluorphenyl)boran hier problemlos eingesetzt werden können, sind die ionischen Tetrakis(pentafluorphenyl)borate, die üblicherweise die produktivsten Katalysatoren ergeben, unlöslich in solch unpolaren Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wurden

Versuche unternommen, diese Ionenpaare durch die Einführung aliphatischer Ketten am Kation löslich zu machen. Exxon reichte Patente über die Einführung von Alkylsilan- gruppen am Triphenylcarbeniumkation ein,^[10] während Dow längere Alkylketten am quartären Ammoniumkation (z. B. $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NHMe}^+$) unter Verwendung kommerziell erhältlicher Amine einführte.^[11]

Viele industrielle Anwendungen von Single-Site-Katalysatoren finden sich nicht in der Olefinpolymerisation in Lösung, sondern in Gasphasen- und Suspensions-Polymerisationsverfahren. Für diesen Zweck müssen die Katalysatoren auf einem Träger immobilisiert werden, was gewöhnlich mit oxidischen Trägermaterialien (insbesondere Siliciumdioxid) geschieht. Die Synthese Siliciumdioxid-fixierter Boratanionen durch die Reaktion von Siliciumdioxidpartikeln mit Tris(pentafluorphenyl)boran in Gegenwart einer Base wurde von Exxon beschrieben.^[12] Dow und W. R. Grace entwickelten eine Methode, um Boratcokatalysatoren auf partiell dehydroxierten oder mit Alkylaluminiumverbindungen behandelten Siliciumdioxidträgern zu binden.^[13] Dies geschieht durch die Verwendung von Boratanionen, die eine chemische Bindung mit der Siliciumdioxidoberfläche eingehen können, was eine sehr elegante Möglichkeit bietet, viele verschiedene Metallocene und Post-Metallocene, z. B. den Constrained-Geometry-Katalysator von Dow, auf einem Träger zu immobilisieren. Vor kurzem patentierte Albemarle eine Methode für die Herstellung auf Siliciumdioxid immobilisierter Brönsted-Säureaktivatoren in Analogie zu dem in der Lösungspolymerisation verwendeten Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat. Dazu wird der Siliciumdioxidträger mit einem Überschuss Triethylaluminium behandelt und anschließend durch Zugabe einer Lewis-Säure wie Dimethylanilin, gefolgt von Pentafluorphenol, modifiziert.^[14] Diese Methode soll zu einer hohen Katalysatorproduktivität ohne Reaktorfouling führen.

Aluminoxan-basierte Aktivatoren stellen in vielen kommerziellen Anwendungen von Single-Site-Katalysatoren immer noch das „Arbeitspferd“ dar, obwohl sie einige Nachteile mit sich bringen. So werden z. B. wegen der geringen Aktivierungseffizienz große Aluminium/Metall-Verhältnisse benötigt, und enthaltene freie Aluminiumalkylverbindungen können zu einer Vergiftung des Katalysators führen. Der Grund, aus dem sie trotzdem häufig eingesetzt werden, ist, dass die Aluminoxan-basierten Katalysatorsysteme



Moritz Baier studierte Chemie an der Universität Konstanz. Er erhielt 2009 seinen Master-Abschluss in Chemie mit einer Arbeit unter Anleitung von S. Mecking. Momentan schließt er seine Doktorarbeit über die lebende Insertionspolymerisation für die Synthese definierter Farbstoff-markierter Polyolefine und die Herstellung ultrahochmolekularer Polyethylen in der Gruppe von S. Mecking ab. Für diese Untersuchungen erhielt er ein Chemiefonds-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie.



Martin Zuideveld promovierte 2001 an der Universität Amsterdam bei P. W. N. M. van Leeuwen. Nach einem zweijährigen Postdoktorat in Freiburg in der Gruppe von S. Mecking als Alexander von Humboldt-Stipendiat wechselte er 2003 zu DSM Research B.V. in Geleen (Niederlande). 2009 wurde er Gruppenleiter der Advanced Catalysis and Explorative Research Abteilung bei DSM Elastomers B.V., die 2011 in die Lanxess AG überging. Seit 2012 arbeitet er als Staff Scientist bei der Medium and High Throughput Polyolefin Research Abteilung im Science and Technology Center bei SABIC in Geleen.

immer noch einige Vorteile gegenüber alternativen Aktivatoren bieten: Sie verfügen über die Fähigkeit (wenn auch mit niedriger Effizienz, siehe oben), die Katalysatorvorstufe in situ zu alkylieren, oder fangen Katalysatorgifte ab; außerdem können Katalysatorvorstufen sehr einfach auf Aluminoxan-modifizierten Trägermaterialien gebunden werden, und viele Single-Site-Katalysatoren weisen eine langsamere Zersetzung auf, wenn sie mit Aluminoxanen aktiviert werden.^[15,16] Diese Aussage ist allerdings nicht allgemeingültig, da die Eigenschaften sehr stark von der Verweilzeit und Katalysatorvorstufe abhängen.^[17] In den letzten Jahren wurden bemerkenswerte Versuche unternommen, die Aktivierungseffizienz von Aluminoxanen zu steigern, indem versucht wurde, die Bildung von Dialkylaluminiumkationen zu begünstigen. Es wird angenommen, dass diese Dialkylaluminiumkationen die eigentlich aktivierenden Komponenten in den Aluminoxanen sind^[18,19] und zur Bildung vollständig alkylierter stabiler chelatisierter kationischer (Gruppe-4-Metall/Aluminium-)Dimetallkomplexe führen (Abbildung 1).^[20,21] Der erste röntgenkristallographische Nachweis der Existenz einer solchen Struktur wurde von Mountford et al. an einem Post-Metallocenkation erbracht.^[22]

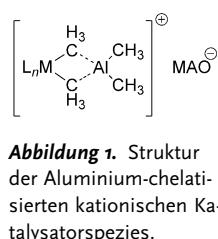


Abbildung 1. Struktur der Aluminium-chelatisierten kationischen Katalysatorspezies.

Ionisches Methylaluminoxan wurde durch die Umsetzung von kommerziell erhältlichem MAO mit Octamethyltrisiloxan (OMTS) isoliert.^[23] Die Zugabe von OMTS zu einer 30-Gew.-%-Lösung von Methylaluminoxan in Toluol führt zur Bildung zweier getrennter Phasen, von denen die ionische Phase aus $[(\text{Me}_2\text{Al}-\text{OMTS})^+(\text{MAO-Me})^-]$ zusammengesetzt ist. Die isolierte ionische Phase hat eine deutlich gesteigerte Aktivierungseffizienz. Da diese Methode wegen der Tatsache, dass die nichtionische Phase keine Verwendung findet, offensichtlich nicht interessant für eine kommerzielle Anwendung ist, wurden andere Methoden erforscht, um den Anteil von Dimethylaluminiumkationen in MAO zu erhöhen. Dies resultierte in der Entdeckung so genannter Dimethylaluminiumkationen-Vorstufenreagentien, die in der Lage sind, die Zahl dieser Kationen in MAO zu erhöhen.^[24] Im Falle von auf Siliciumdioxid immobilisierten Komplexen wurde gezeigt, dass die Zahl an Dimethylaluminiumkationen durch die Umsetzung von Siliciumdioxid-ge-

bundenem MAO mit Dimethylaluminiumfluorid erhöht werden kann. Mithilfe von NMR-Experimenten konnte demonstriert werden, dass sich Katalysatorvorstufen mit Dimethylaluminiumfluorid-behandeltem, Siliciumdioxid-gebundenem MAO leichter aktivieren lassen. Kürzlich wurden Methoden zur Trägerfixierung von Single-Site-Katalysatoren unter Verwendung von α,α,α -Trifluortoluol beschrieben, was zu höheren Katalysatoraktivitäten ohne Reaktorfouling führen soll.^[25]

Anstatt in (oder vielmehr in Verbindung mit) einer Erhöhung der Aktivierungseffizienz von Alkylaluminoxanen besteht ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Produktivität MAO-aktivierter Polymerisationen darin, den aktivitätsmindernden Einfluss von freiem Trimethylaluminium (TMA) im MAO zu verringern. Busico et al. und Collins et al. berichteten, dass die Zugabe eines sterisch anspruchsvollen Phenols wie 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) zu einem MAO-aktivierten Katalysatorsystem dessen Produktivität verbessern kann.^[26,27] Dieser Effekt wurde auch in Patenten von Mitsui beschrieben.^[28] Busico et al. zeigten, dass TMA an den kationischen M-Alkyl-Komplex koordinieren kann und dadurch die Katalysatoraktivität verringert. Außerdem können durch den BHT-Zusatz Nebenreaktionen eines fluorierten Phenoxyimin-Titan-Komplexes mit TMA eliminiert werden, die ansonsten zu einem weniger kontrollierten Kettenwachstum führen würden. Collins et al. zeigten, dass sterisch anspruchsvolle Phenole wie BHT augenblicklich mit Trimethylaluminium reagieren, aber nur sehr langsam mit der M-Alkyl-Bindung des Übergangsmetallkations.^[29]

Stephan et al. beobachteten, dass die Aktivität des Post-Metallocens $[\text{CpTiMe}_2(\text{NPtBu}_3)]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Cp = Cyclopentadienyl) in der Ethylenpolymerisation durch den Zusatz von Phosphinen wie PtBu_3 gesteigert werden kann.^[30] Es wird vorgeschlagen, dass das Phosphin, obwohl es keine koordinative Ti-P-Bindung bilden kann, die Umgebung des aktiven Zentrums verändert und so die Kation-Anion-Trennung vereinfacht.

Betrachtet man den Fortschritt in der Entwicklung neuer Aktivatoren in den letzten 15 Jahren, zeigt sich, dass vor allem spezialisierte Firmen wie Albemarle die Katalysatoraktivitäten durch die Verbesserung von Aluminoxanen immer weiter erhöhen, besonders für auf Trägermaterialien immobilisierte Single-Site-Katalysatoren. Diese Entwicklungen zielen hauptsächlich darauf ab, gute Katalysatoraktivitäten mit der gewünschten Morphologie des Polymerprodukts zu kombinieren. Allerdings ist am Beispiel der Arbeiten der Gruppen von Collins, Busico und Stephan zu erkennen, dass auch Lösungspolymerisationsverfahren durch geeignete Cokatalysatoren weiter optimiert werden können. Sowohl die Aktivitäten von Metallocen- als auch die von Post-Metallocenkatalysatoren können durch eine Feineinstellung des Aktivator/Scavenger-Systems mithilfe von In-situ-Modifikationen signifikant gesteigert werden. Dies kann die industrielle Anwendung von Post-Metallocenkatalysatoren vereinfachen, auch wenn die meisten dieser Chemikalien im endgültigen Polymergranulat verbleiben, was negative Auswirkungen auf die sekundären Polymereigenschaften (wie die Menge an flüchtigen Verbindungen, Geruch, Ausblühungen und Trübungen) haben kann.



Stefan Mecking promovierte 1994 an der RWTH Aachen bei W. Keim. Nach einem Postdoktorat bei M. Brookhart (University of North Carolina at Chapel Hill) als Feodor-Lynen-Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung trat er in die zentrale Forschung der Hoechst AG in Frankfurt ein. 1998 wechselte er an die Universität Freiburg, wo er sich am Institut für Makromolekulare Chemie habilitierte, bevor er 2004 einen Ruf auf den Lehrstuhl für Chemische Materialwissenschaft an der Universität Konstanz annahm. Seine Forschung befasst sich unter anderem mit Polymerisationskatalyse in Gegenwart funktioneller Gruppen.

3. Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren

Ziegler-Heterogenkatalysatoren wurden bei der Herstellung von linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) zu einem beträchtlichen Anteil durch Nichtmetallocen-Metallkomplexe komplementiert. Die Constrained-Geometry-Katalysatoren (CGCs), die von Dow in einem homogenen Polymerisationsverfahren (INSITE) kommerzialisiert wurden, zeichnen sich durch hohe Aktivität, Temperaturstabilität und Comonomereinbau aus.^[31,32] Diese Katalysatoren basieren auf einem Ligandendesign (den ansa-Cyclopentadienyl-Amido-Liganden), das Bercaw et al. in der Synthese von Organoscandium-Olefinpolymerisationskatalysatoren eingeführt haben.^[33] Kurze Zeit später veröffentlichte Okuda die Synthese eines ansa-Cyclopentadienyl-Amido-Titan-Komplexes,^[34] und Forscher bei Dow^[35] und Exxon^[36] entwickelten weitere Gruppe-4-Komplexe dieser Art für die Olefinpolymerisation. Diese Komplexe bestehen üblicherweise aus einem η^5 -koordinierten Cyclopentadienylrest, der kovalent mit einer κ -koordinierenden Amidogruppe verbunden ist (Abbildung 2).

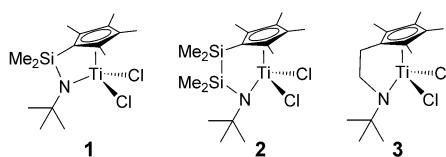


Abbildung 2. Strukturen von Cyclopentadienyl-Amido-Komplexen.

Klassischerweise wird eine kurze SiMe₂-Brücke als Verbindungsgruppe verwendet, was zu einer gespannten Geometrie mit einem vergleichsweise kleinen Cp-M-N-Binnenswinkel am Metallzentrum von 107.6° im Fall von Komplex **1** führt. Diese gespannte Geometrie führt zu einem offenen Metallzentrum, was vermutlich der Grund für den hohen Comonomereinbau und die hohe Aktivität ist.^[37]

Die Synthese dieser Komplexe erfolgt typischerweise über eine Metathesereaktion des zweifach lithiierten Ligan- den mit $[MCl_4(thf)_2]$ ($M = Ti, Zr, Hf$), aber im Fall von Titan führt dieser Weg häufig zu niedrigen Ausbeuten. Dieses Problem kann durch die Verwendung von $[TiCl_3(thf)_3]$ im Metatheseschritt und eine anschließende Oxidation mit $AgCl$, $PbCl_2$ oder CH_2Cl_2 umgangen werden.^[38,39] Außerdem wurden noch andere Syntheserouten untersucht, wie die Metallierung mit Benzylübergangsmetallverbindungen oder eine Templatzsynthese, bei der der Ligand am Metallzentrum zusammengesetzt wird (Abbildung 3).^[32,40]

Untersuchungen der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Dow zeigten, dass elektronenärmere Cyclopentadienylliganden als Tetramethylcyclopentadienyl zu geringeren Aktivitäten und einem geringeren Comonomereinbau führen. Für den Substituenten am Stickstoffatom wurde ein ähnlicher Einfluss beobachtet. Die Art der Verbrückung hat einen großen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften. Eine Ver-

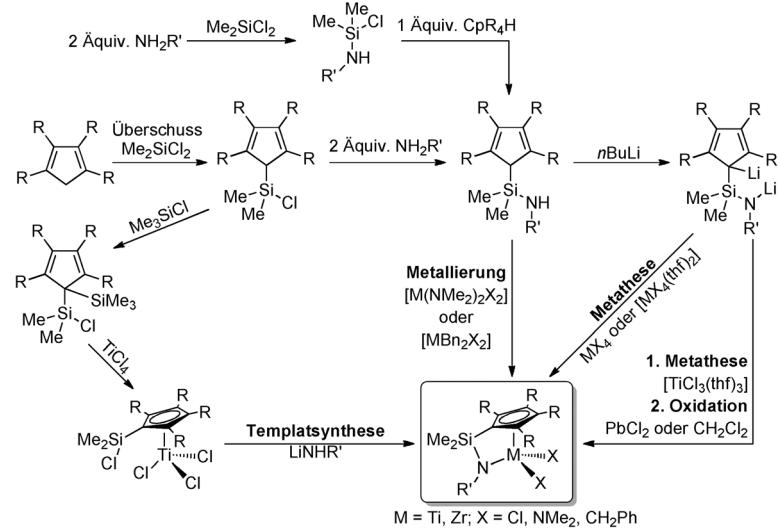


Abbildung 3. Synthese von Cyclopentadienyl-Amido-Komplexen.

längerung der Brücke zu $(\text{SiMe}_2)_2$ in Komplex **2** führt zu einem größeren Cp-Ti-N-Winkel von 120.5° und einer Verringerung der Aktivität ($6.6 \times 10^6 \text{ g(Polymer) mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$) und des Comonomereinbaus gegenüber Komplex **1** ($4.3 \times 10^7 \text{ g(Polymer) mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$) unter MAO-Aktivierung. Der ethylenverbrückte Komplex **3** verhält sich bezüglich des Cp-Ti-N-Winkels ähnlich wie **1** (107.9° gegenüber 107.6°) und zeigt eine höhere Aktivität ($1.6 \times 10^8 \text{ g(Polymer) mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$), aber einen geringeren Comonomereinbau als **1**.^[37] Da MAO recht teuer ist und große Überschüsse (500–5000 Äquiv.) für eine saubere Aktivierung benötigt werden, wurden außerdem Bor-basierte Aktivatoren wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Verbindung mit alkylierten Katalysatorvorstufen untersucht. Auf diese Weise konnten extrem hohe Aktivitäten von mehr als $10^8 \text{ g(Polymer) mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht werden.^[41] Im Unterschied zu gängigen Metallocenkatalysatoren sind die CGCs in der Lage, hochmolekulare Polymere bei Temperaturen bis zu 160°C zu erzeugen, auch wenn die Molekulargewichte mit steigender Temperatur abnehmen.^[41] Wegen ihrer sterisch offenen Geometrie sind mit Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren erzeugte Polymere zum größten Teil ataktisch, besonders wenn sie bei industriell relevanten Temperaturen von über 140°C hergestellt werden.^[37]

Eine weitere Verbesserung der Polymermolekulargewichte wurde durch die Entwicklung des Indenylkomplexes **4** erreicht, der einen zusätzlichen Stickstoffsubstituenten am Cyclopentadienylfragment trägt (Abbildung 4). Dieser Katalysator ist in der Lage, hochmolekulare Copolymeren ($M_w =$

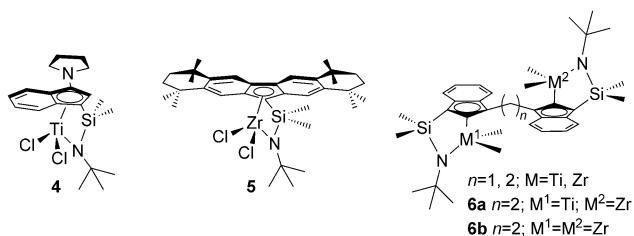


Abbildung 4. Strukturen von Cyclopentadienyl-Amido-Komplexen.

$2.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} M_w/M_n = 2.1$) mit einer hohen Aktivität von $2.4 \times 10^9 \text{ g(Polymer) mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei 140°C zu erzeugen. Selbst bei einer Polymerisationstemperatur von 160°C werden nur geringfügig kleinere Molekulargewichte erhalten.^[42]

Ein vom sterischen Anspruch erweiterter Constrained-Geometry-Katalysator **5** wurde von Miller und Mitarbeitern synthetisiert, indem der Cyclopentadienylrest am Liganden durch eine Octamethyloctahydrodibenzofluorenyl-Gruppe ersetzt wurde. Dieser Katalysator hat eine hohe Polymerisationsaktivität gegenüber 1-Olefinen, die in der gleichen Größenordnung liegt wie für die Ethylenpolymerisation. Dies ermöglicht die Herstellung von Ethylen/4-Methyl-1-penten- und Ethylen/1-Octen-Copolymeren jeglicher Zusammensetzung bei gleichzeitig hohen Polymerisationsaktivitäten. Sogar 4-Methyl-1-penten/1-Octen-Copolymere können erhalten werden.^[43] Die Polymerisation von Propylen mit Komplex **5** bei -15°C führt zu hochgradig syndiotaktischem Polypropylen ([rrrr] > 99 %) mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 165^\circ\text{C}$. Das Molekulargewicht ist allerdings nur mäßig hoch ($M_n = 2.6 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$).^[44]

Constrained-Geometry-Katalysatoren werden in großem Maßstab in Hochtemperatur-Lösungspolymerisationsverfahren für die Produktion von Copolymeren aus Ethylen und 1-Olefinen wie 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen mit einem Comonomeranteil von bis zu 60 Gew.-% eingesetzt (von Dow unter den Markennamen ENGAGE und AFFINITY vermarktet).^[41] Katalysatoren für die Herstellung von HDPE und LLDPE im Innovene-Gasphasenverfahren wurden von BP (jetzt INEOS) in Zusammenarbeit mit Dow entwickelt. Diese Katalysatoren werden INcat HPLL (high performance linear low) genannt und werden für die Herstellung von INEOS' Eltex-PF-LLDPE-Granulaten und Polyethylen mit einer erhöhten Temperaturbeständigkeit (PE-RT) für die Anwendung in Heißwasserleitungen (Eltex TUB 220-RT) verwendet.^[45] Außerdem wurde ein Lösungspolymerisationsverfahren für die Herstellung von Ethylen-Propylen-Dien-Monomer(EPDM)-Kautschuk auf Basis der INSITE-Katalysatortechnologie von DuPont Dow Elastomers (jetzt Dow) entwickelt, dessen Produkte als Nordel IP verkauft werden.^[46] Unter dem Markennamen Nordel MG wurde ein Gasphasen-EPDM-Produktionsverfahren entwickelt, das auf der Verwendung von trägerfixierten Constrained-Geometry-Katalysatoren im Unipol-Verfahren basiert. Um ein Verkleben der Partikel in diesem Gasphasen-EPDM-Verfahren zu vermeiden, wird Ruß im Polymerisationsreaktor zugesetzt. Dies ermöglicht die Produktion von EPDM-Granulaten mit einer hohen Mooney-Viskosität.^[47] Die Nordel-MG-Produktionsstätte in Seadrift (USA) wurde jedoch 2008 im Zuge von Umstrukturierungsmaßnahmen geschlossen.^[48]

Die mit den CGCs hergestellten LLDPEs haben enge Molekulargewichts- und homogene Comonomerverteilungen, wodurch überlegene mechanische Eigenschaften gegenüber mit konventionellen Ziegler-Heterogenkatalysatoren hergestellten LLDPEs erzielt werden.^[49] Normalerweise lassen sich Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen schlecht in der Schmelze verarbeiten. Allerdings ist ein charakteristisches Merkmal dieser Copolymeren, dass sie über Langkettenverzweigungen verfügen, die sowohl bei der

Homo- als auch bei der Copolymerisation auftreten. Derartige Langkettenverzweigungen wirken sich vorteilhaft auf die Verarbeitbarkeit aus, was besonders anschaulich am Beispiel des durch radikalische Hochdruckpolymerisation hergestellten LDPE zu sehen ist.^[49,50] Diese Langkettenverzweigungen entstehen durch die Insertion von vinylterminierten Polymerketten als Makromonomere in die wachsende Polymerkette.^[41] Experimentelle sowie theoretische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass fast ausschließlich vinylterminierte Polymerketten während der Polymerisation gebildet werden,^[51] wobei β -H-Übertragung zum Monomer die energetisch bevorzugte Terminierungsreaktion ist.^[52,53] Dieses Konzept wurde erweitert durch die Entwicklung von Tandemkatalyseverfahren für die CGC-katalysierte Copolymerisation von Ethylen mit vinylterminierten Oligoethylenmakromonomeren, die in situ von einem zweiten Oligomerisierungskatalysator gebildet werden.^[52] Sogar ein heterodinuklearer Komplex **6a**, der beide aktiven Zentren miteinander verbindet, wurde entwickelt. Durch die räumliche Nähe beider Metallzentren besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die vom Zr-Katalysator gebildeten vinylterminierten Oligomere durch das Ti-Zentrum eingebaut werden, welches hochmolekulares Polymer erzeugt.^[54]

Weitere zweikernige Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wurden von Marks und Mitarbeitern intensiv untersucht.^[55,56] Mit dem zweikernigen ethylenverbrückten Zirconiumkomplex **6b** wurden höhere Aktivitäten und Comonomereinbauraten als mit dem einkernigen Komplex erzielt. Interessanterweise wurde eine deutlich größere Zahl an Ethylverzweigungen beobachtet, was mit einer Reinsertion der vinylterminierten Polymerkette in die Metall-Ethyl-Bindung nach der β -H-Übertragung zum Monomer erklärt werden kann. Es wird angenommen, dass H-Atome der Polymerkette agostische Wechselwirkungen mit dem zweiten Metallzentrum eingehen können und die vinylterminierte Polymerkette so in räumlicher Nähe zum ersten Metallzentrum gehalten wird.^[57] Die zweikernigen Titan-Katalysatoren sind im Allgemeinen sehr viel aktiver als die Zirconiumkomplexe und können sterisch anspruchsvolle 1-Olefine wie Isobuten, Methylencyclopantan und Methylen-cyclohexan effizient mit Ethylen copolymerisieren. 2-Methyl-2-butene wurde durch eine Isomerisierung zu 2-Methyl-1-butene, gefolgt von einem schnellen Einbau in die Polymerkette, mit Ethylen copolymerisiert.^[56]

Eine andere Materialklasse, die mit den Constrained-Geometry-Katalysatoren zugänglich ist, sind die Ethylen/Styrol-Copolymere. Hier können hohe Polymerisationsaktivitäten und bis zu 50 Mol-% Styroleinbau erreicht werden.^[35,50,58] Der maximale Styrolgehalt ist jedoch auf diesen Wert beschränkt, da die Styrolhomopolymerisation und somit der konsekutive Kopf-Schwanz-Einbau von Styrol äußerst ungünstig ist. In diesen Ethylen-Styrol-Copolymeren tritt der konsekutive Styroleinbau ausschließlich mit einer Schwanz-Schwanz-Regiochemie auf, und die Ethyleninsertion wird gegenüber der Styrolinsertion deutlich bevorzugt.^[35,58] Diese Einschränkung kann durch die Verwendung 3,3'-Diaryl-Cp-substituierter oder zweikerniger Titan-Cyclopentadienyl-Amido-Katalysatoren umgangen werden.^[55,56,59] Im Fall der gängigen einkernigen Komplexe führt vermutlich

im 2,1-Insertionsprodukt eine intramolekulare Koordination des Phenylrests an das Metallzentrum zu einer Desaktivierung des Katalysators. Bei der Polymerisation mit zweikernigen Katalysatoren kann entweder der Phenylrest der zuletzt eingebauten Wiederholeinheit an das benachbarte Metallzentrum koordinieren und so die Koordination und Insertion weiterer Styrolmonomere ermöglichen, oder das zweite Metallzentrum assistiert bei weiterem Styroleinbau.^[60] Die Ethylen/Styrol-Copolymerisation mit den Aryl-substituierten CGCs läuft vermutlich nach einem ähnlichen Mechanismus ab. Die Arylsubstituenten können Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen des Styrols eingehen und dadurch den Styroleinbau begünstigen.^[59] Dow produzierte diese Ethylen/Styrol-Copolymere (INDEX ethylene/styrene interpolymers) in einer großen Pilotanlage, allerdings wurde die Produktion 2002 eingestellt, da kein profitables Geschäft aufgebaut werden konnte.^[61]

Mit den Constrained-Geometry-Katalysatoren strukturell verwandte Katalysatoren wurden von DSM für die Herstellung von EPDM-Kautschuk entwickelt. Diese Katalysatorvorstufen enthalten ein Ti^{III} -Zentrum und werden als Low-Valency-Katalysatoren (Lovacat; Abbildung 5) bezeich-

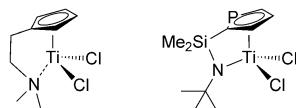


Abbildung 5. Strukturen des Lovacat von DSM (links) und des Phospholkatalysators von Nova Chemicals (rechts).

net.^[62,63] Von Nova Chemicals wurde ein Phospholkatalysator (Abbildung 5) beschrieben, der hochmolekulares LLDPE mit etwas breiteren Molekulargewichtverteilungen bei hohen Temperaturen erzeugt. Dieser Katalysator wird möglicherweise in deren Advanced-Sclairtech-Lösungspolymerisationsverfahren verwendet.^[64]

Ein verwandtes Katalysatorsystem für die LLDPE-Produktion, das PHENICS (phenoxy-induced complex of Sumitomo) genannt wird, wurde von Sumitomo Chemical entwickelt (Abbildung 6).^[65,66] Diese Katalysatoren bestehen typischerweise aus einem siliciumverbrückten Cyclopentadienyl-Phenoxy-Liganden, der an ein Ti^{IV} -Zentrum koordiniert. Der mit $iBu_3Al/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ aktivierte Komplex 7 erzeugt bei 80°C hochmolekulare Ethylen/1-Hexen-Copolymere mit einer Aktivität von $2.7 \times 10^7 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Bei einer Polymerisationstemperatur von 180°C und $iBu_3Al/[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ -Aktivierung wird mit Komplex 7 eine Aktivität von $6 \times 10^6 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erzielt.

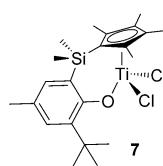


Abbildung 6. Struktur des PHENICS-Katalysators.

Die Substituenten an der Siliciumbrücke haben einen großen Einfluss auf die Regioselektivität des 1-Olefineinbaus und wegen der hohen Kettenübertragungswahrscheinlichkeit

nach einer 2,1-Insertion somit auch auf die Molekulargewichte. Eine Vergrößerung des sterischen Anspruchs dieser Substituenten erschwert die 2,1-Insertion in der Propylenhomopolymerisation und führt zu größeren Molekulargewichten.^[67] Weitere Katalysatoroptimierungen führten zu Komplexen mit Thiophengruppen am Cyclopentadienylrest^[68] oder einem Fluorenylliganden.^[69] Diese Komplexe sind sehr aktiv bei der Herstellung hochmolekularer Ethylen/1-Hexen-Copolymere mit hohen 1-Hexengehalten, sogar bei Temperaturen bis zu 210°C.

4. Phosphinimidkatalysatoren

Olefinpolymerisationskatalysatoren auf Basis von Phosphinimid-Übergangsmetallkomplexen wurden von Stephan und Mitarbeitern entwickelt,^[72] mit dem Grundgedanken, einen Cyclopentadienylliganden mit präparativ einfach zugänglichen Verbindungen nachzuahmen. Frühere Arbeiten von Wolczanski et al. beschreiben eine sterische Ähnlichkeit zwischen Cyclopentadienyl und Tri-*tert*-butylmethoxid,^[70] das wiederum eine ähnliche Geometrie wie sterisch anspruchsvolle Phosphinimide aufweist (Abbildung 8). Des Weiteren wurde eine elektronische Ähnlichkeit zwischen Phosphinimid- und Cyclopentadienylliganden von Dehnicke und Mitarbeitern vorgeschlagen.^[71] Diese Tatsachen führten zu der Annahme, dass Gruppe-4-Metallkomplexe mit Phosphinimidliganden in Verbindung mit geeigneten Aktivatoren effiziente Olefinpolymerisationskatalysatoren sein sollten.^[72,73] Es wurden vielfältige Phosphinimidliganden und ihre Komplexe beschrieben.^[74] Sie können durch eine Staudinger-Reaktion^[75] von einfach erhältlichen Phosphinen mit Aziden wie Me_3SiN_3 synthetisiert werden. Aus den dadurch gewonnenen Trimethylsilylphosphiniminen synthetisierten Stephan und

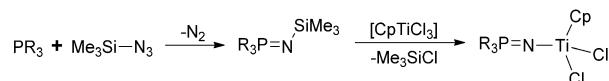


Abbildung 7. Synthese von Phosphiniminen und den zugehörigen $[CpTi(NPR_3)Cl_2]$ -Komplexen.

Mitarbeiter die entsprechenden $[CpTi(NPR_3)Cl_2]$ -Komplexe unter Eliminierung von Me_3SiCl (Abbildung 7).^[73]

Diese Komplexe haben eine pseudotetraedrische Struktur mit einer beinahe linearen P-N-Ti-Geometrie und Cp -Ti-N-Winkeln im Bereich von 120° bis 125°. Die Phosphinimidliganden weisen einen ähnlichen Kegelwinkel wie Cyclopentadienyl auf, allerdings ist der sterische Anspruch etwas vom Metallzentrum zurückgezogen. Dies führt zu einer effizienten Abschirmung des Metallzentrums, aber gleichzeitig auch zu einer räumlich offeneren Geometrie, was vorteilhaft für die Reaktivität der resultierenden Komplexe ist (Abbildung 8).^[76]

Ethylenpolymerisation mit den MAO-aktivierten Katalysatoren bei 25°C führte im Fall von $[CpTi(NPCy_3)Cl_2]$ ($Cy = Cyclohexyl$) und $[CpTi(NPiPr_3)Cl_2]$ zu niedrigen Akti-

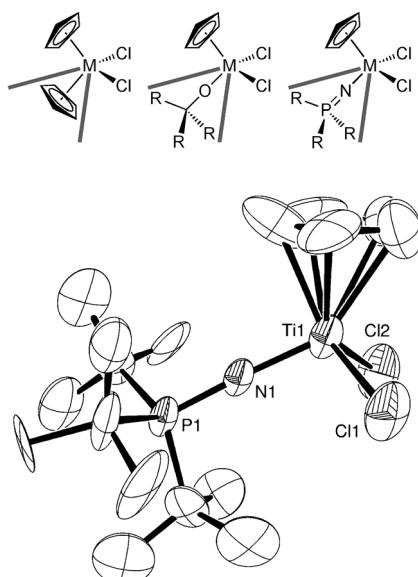


Abbildung 8. Oben: Kegelwinkel von Cyclopentadienyl-, Alkoxid- und Phosphinimidliganden;^[72] unten: ORTEP-Darstellung von $[\text{CpTi}(\text{NPtBu}_3)\text{Cl}_2]$.^[76]

vitäten und bimodalen Molekulargewichtsverteilungen, während mit $[\text{CpTi}(\text{NPtBu}_3)\text{Cl}_2]$ eine Aktivität von $6.5 \times 10^5 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und ein Molekulargewicht von $9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ mit $M_w/M_n = 1.6$ erzielt werden konnten. Durch die Methylierung der Dichloridkatalysatorvorstufen mit MeMgBr zu den entsprechenden $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)\text{Me}_2]$ -Komplexen und anschließende Aktivierung mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnten deutlich höhere Aktivitäten erreicht werden.^[73,76] Es wird davon ausgegangen, dass MAO oder restliches AlMe_3 gewisse Desaktivierungspfade für diese Komplexe eröffnen, die zu niedrigeren Aktivitäten oder bimodalen Molekulargewichtsverteilungen führen.^[72,77] Modellreaktionen von $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)\text{Me}_2]$ mit AlMe_3 führen durch mehrfache C-H-Aktivierung zu der Bildung von Ti-Al-Carbidkomplexen, die nicht aktiv in der Olefinpolymerisation sind.^[78]

Ausladende Substituenten am Cyclopentadienyliganden, z.B. *t*Bu oder *n*Bu, erhöhen im Allgemeinen die Aktivität der entsprechenden Borat-aktivierten Komplexe und die Molekulargewichte der gebildeten Polymere. Die höchste Aktivität ($2 \times 10^6 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$) wurde jedoch mit $[\text{nBuCpTi}(\text{NPtBu}_3)\text{Cl}_2]$ durch MAO-Aktivierung erzielt.^[76]

Katalysatorvorstufen vom Typ $[(\text{tBu}_3\text{PN})_n\text{TiCl}_{4-n}]$ ($n = 1, 2$) wurden durch die Reaktion von $\text{tBu}_3\text{PNSiMe}_3$ oder tBu_3PNLi mit TiCl_4 synthetisiert (Abbildung 9). Eine anschließende Methylierung konnte mit MeMgBr durchgeführt werden.^[79,80] Die Ethylenpolymerisation mit $[(\text{tBu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$ erfolgte mit niedrigen Aktivitäten, wenn mit MAO aktiviert wurde. Modellreaktionen mit AlMe_3 resultierten wieder in der Bildung von Zersetzungsprodukten durch C-H-Aktivierung.^[81] Allerdings führt die Aktivierung von $[(\text{tBu}_3\text{PN})_2\text{TiMe}_2]$ mit Boraten zu sehr aktiven Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation. Durch die Aktivierung von $[(\text{tBu}_3\text{PN})_2\text{TiMe}_2]$ mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte bei der Ethylenpolymerisation bei 25°C und 1 bar Ethylendruck eine

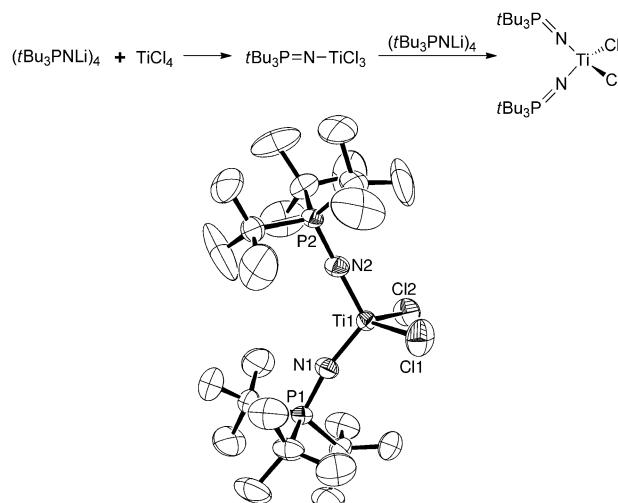


Abbildung 9. Oben: Synthese von $[(\text{tBu}_3\text{PN})_n\text{TiCl}_{4-n}]$ ($n = 1, 2$); unten: ORTEP-Darstellung von $[(\text{tBu}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2]$.^[79]

Aktivität von $1.2 \times 10^6 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht werden. Unter den Bedingungen kommerziell relevanter Hochtemperatur-Lösungspolymerisationen (160°C , ca. 100 bar Ethylendruck) in einem kontinuierlichen Rohrreaktor wurden eine Aktivität von $6.2 \times 10^7 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und ein Molekulargewicht von $7.8 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ erzielt. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung von $M_w/M_n = 1.9$ belegt den Single-Site-Charakter des Katalysators, selbst unter diesen drastischen Reaktionsbedingungen. Unter den gleichen Bedingungen wurden mit dem kommerziell häufig verwendeten Constrained-Geometry-Katalysator $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{TiMe}_2]$ und dem Metallocen $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ Aktivitäten von 1.6×10^7 bzw. $8.9 \times 10^6 \text{ g(Polymer)} \text{ mol(Metall)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erhalten.^[79]

Die Katalysatoren aus $[(\text{R}_3\text{PN})_2\text{TiX}_2]$ und $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)\text{X}_2]$ werden höchstwahrscheinlich in Nova Chemicals' Hochtemperatur-Reaktorkaskaden-Lösungspolymerisationsverfahren (Advanced Sclairtech) für die Herstellung von Ethylen/1-Olefin-Copolymergranulaten mit multimodalen Molekulargewichts- oder Zusammensetzungsverteilungen verwendet (als SURPASS vermarktet). $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)\text{X}_2]$ wird möglicherweise auch als trägerfixierter Katalysator in der Gasphasenpolymerisation verwendet.^[82] Die verwandten Zirconiumkomplexe mit Phosphinimidliganden wurden ebenfalls untersucht, waren aber im Allgemeinen weniger aktiv und anfällig für Desaktivierungsreaktionen.^[83]

Weitere Entwicklungen führten zu Phosphinimid-Phosphinimid-,^[84] chelatisierten Phosphinimid-^[85] oder zweikernigen Phosphinimidkomplexen,^[86] aber alle diese Komplexe waren wenig aktiv und anfällig für Desaktivierungsreaktionen. Eine vielversprechende Modifikation sind die Trisamidophosphinimidkomplexe. Rechnungen legten nahe, dass elektronenreiche Phosphinimidliganden die Polymerisationsaktivität erhöhen würden. Einfach verfügbare Triaminophosphine wurden für die Synthese sterisch anspruchsvoller, elektronenreicher Trisamidophosphinimine und der entsprechenden Titankomplexe verwendet (Abbildung 10). Die Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation mit MAO-Akti-

vierung waren niedrig, aber erhöhten sich mit steigendem sterischem Anspruch des Phosphinimidliganden. Durch die Aktivierung von $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NP}(\text{NnPr}_2)_3)\text{Me}_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte eine Aktivität von $2 \times 10^7 \text{ g(Polymer)mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei 30°C und 2 bar Ethylendruck erzielt werden.^[87]

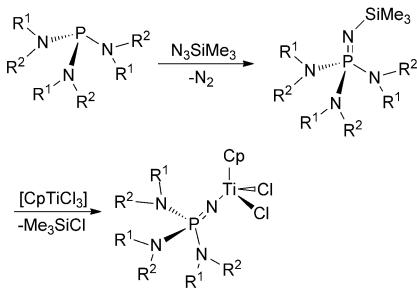


Abbildung 10. Synthese von Trisamidophosphinimidkomplexen.

5. Ketimid- und Amidinatkomplexe für die EPDM-Produktion

Ketimid-Gruppe-4-Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Struktur $[\text{Cp}'\text{M}(\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2)\text{X}_2]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5 , Indenyl, Fluoren; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf ; $\text{X} = \text{Cl}$, Me , Bn) wurden von Nova Chemicals offengelegt. Diese Komplexe werden als äußerst aktive Olefinhomopolymerisations- und Olefincopolymerisationskatalysatoren in der Gasphasen-, Suspensions- und Hochtemperatur-Lösungspolymerisation beschrieben.^[88] Die höchsten Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation wurden mit Bis-*tert*-butylketimid-koordinierten ($\text{N}=\text{C}(\text{tBu})_2$) Titankomplexen (**8**; Abbildung 11) erzielt.^[89–92] Überraschenderweise erhöhen sich die Aktivitäten bei der Ethylen/1-Hexen-Copolymerisation auf $> 10^9 \text{ g(Polymer)mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ im Fall des mit einem großen Überschuss an MAO aktivierte Komplexes $[(\text{Indenyl})\text{Ti}(\text{N}=\text{C}(\text{tBu})_2)\text{Cl}_2]$.^[91] Der MAO-aktivierte Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{N}=\text{C}(\text{tBu})_2)\text{Cl}_2]$ (**8**) ermöglicht sogar die lebende Copolymerisation von Ethylen und Styrol, wenngleich die beiden Homopolymerisationsreaktionen nicht lebend ablaufen.^[93]

DSM Elastomers lizenzierte diesen Katalysatortyp von Nova Chemicals für die Herstellung eines neuartigen EPDM-Kautschuks, der unter dem Markennamen Keltan ACE (advanced catalysis elastomers) verkauft wird. Die Katalysatorstruktur wurde weiter verbessert, was zu der Entwicklung von Amidinatkomplexen **9** mit der allgemeinen Struktur $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ti}(\text{N}=\text{C}(\text{Ar})\text{NR}'_2)\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) führte.^[94–96] Kretschmer et al. veröffentlichten einen Iminoimidazolidinkatalysator **10**, der eine hohe Aktivität in der Ethylen- und Ethylen/1-Olefin-Copolymerisation aufweist, besonders in der Gegenwart von teilweise hydrolysiertem $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (TIBAO) als Scavenger, das Ketimidkatalysatoren zu deaktivieren scheint.^[97] Außerdem wurden Guanidinatliganden (**11**) von Forschern bei DSM verwendet, um sehr aktive Katalysatoren zu erzeugen.^[98] Alle diese Katalysatoren sind sehr aktiv in der Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymerisation und sind in der Lage, EPDM mit relativ hohen 5-Vinylnorbornenanteilen zu produzieren, das fast ausschließlich über seine gespannte cyclische Doppelbindung eingebaut wird. Anders als bei der konventionellen Ziegler-Natta-Katalyse werden dadurch die Bildung von Langkettenverzweigungen und die Vernetzung vermieden, was ansonsten zu Gelierung während der Polymerisation, Reaktorfouling und unerwünschten Polymereigenschaften führen würde. Vinylnorbornen-haltige EPDMs können sehr effizient mit Peroxidinitiatoren vernetzt werden. Hierbei werden nur geringe Mengen an Initiator und Additiven benötigt, was vorteilhaft für die Materialeigenschaften ist.^[96,99] 2011 verkaufte DSM sein Elastomergeschäft einschließlich der Keltan-ACE-Polymeren an Lanxess.^[100] Seit Mitte 2013 wird Lanxess' größte EPDM-Produktionsanlage mit einer Kapazität von 95 000 Tonnen pro Jahr am Standort Sittard-Geleen in den Niederlanden mit der ACE-Technologie betrieben.^[101] Eine neue Keltan-ACE-Anlage in China mit einem Produktionsvolumen von 160 000 Tonnen pro Jahr, die von einer Methanol-to-Olefins-Anlage mit Monomeren versorgt wird, soll 2015 die Produktion aufnehmen.^[102] Diese Keltan-ACE-Anlagen ermöglichen eine ökonomischere und energiesparendere EPDM-Produktion als Anlagen auf Basis klassischer Vanadiumkatalysatoren, da die Katalysatoren höhere Temperaturen aushalten, wodurch weniger Kühlleistung benötigt wird. Die hochaktiven Katalysatoren führen außerdem dazu, dass kein Entaschungsschritt der endgültigen Produkte erforderlich ist.

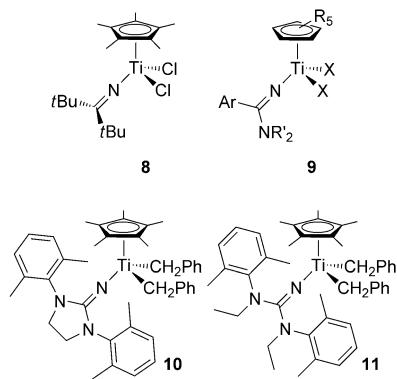


Abbildung 11. Strukturen von Ketimid-, Amidinat-, Iminoimidazolidin- und Guanidinatkatalysatoren.

6. Diamidokatalysatoren für die Produktion von bimodalem Polyethylen

Gruppe-4-Komplexe mit Diamidliganden wurden wegen ihrer höheren Elektrophilie gegenüber derjenigen anderer Komplexe in der Olefinpolymerisation untersucht. McConville und Mitarbeiter synthetisierten Titandiamidkomplexe $[(\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr})\text{TiR}_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R} = \text{Cl}$, Me , Bn) für die Polymerisation von 1-Hexen, mit einer Aktivität von bis zu $3.5 \times 10^8 \text{ g(Polymer)mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ im Fall von Komplex **12** (Abbildung 12) mit MAO-Aktivierung.^[103] Die Aktivierung des Titanmethylkomplexes **12** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führte zu einer lebenden Polymerisation von 1-Hexen bei Raumtemperatur, weil der überwiegende Ketten-

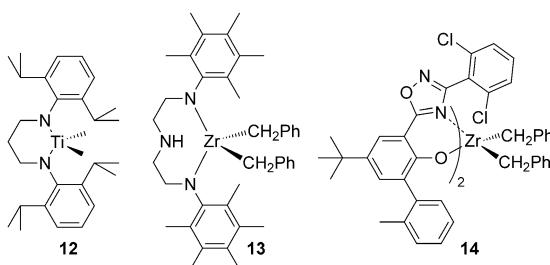


Abbildung 12. Strukturen von Diamido-, Diamido-Amin- und Oxa-diazolkomplexen.

abbruchsweg, die Kettenübertragung zum Aluminium, ausgeschlossen wird.^[104] Die analogen Zirconiumkomplexe wiesen keine signifikante Befähigung zur Olefinpolymerisation auf. Wegen der hohen Lewis-Acidität des koordinativ ungesättigten Metallzentrums ist die Aktivität dieser Katalysatoren sehr stark von der Wahl des Lösungsmittels und Aktivators abhängig. Bereits Toluol koordiniert an die aktivierte Katalysatoren und verringert damit deren Aktivität.^[105]

Mit der Absicht, diesen Katalysatoren eine höhere Stabilität zu verleihen, entwickelten Schrock und Mitarbeiter Diamidliganden, die einen zusätzlichen Amindonor im Ligandenrückgrat aufweisen. Der mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aktivierte Komplex $[(\text{MesNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}]\text{ZrMe}_2$ (Mes = Mesityl; R = Me, H) wurde für die Polymerisation von 1-Hexen verwendet.^[105] Der Hauptdesaktivierungsweg der kationischen polymerisationsaktiven Komplexe ist die C-H-Aktivierung der *ortho*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten.^[106] Die Ethylen/1-Hexen-Copolymerisation in Suspension mit dem auf Siliciumdioxid/MAO immobilisierten Komplex $[(\text{MesNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrMe}_2$ liefert Copolymer mit einer Aktivität von $3 \times 10^7 \text{ g(Polymer) mol(Zr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$.^[107] Patente von Univation Technologies LLC lassen darauf schließen, dass Diamidokomplexe vom Typ $[(\text{Me}_5\text{C}_6\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$ (13) in Kombination mit Metallocenen wie $[\text{nPrCp}(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{ZrCl}_2]$ für die Herstellung von bimodalen HDPE-Granulaten (die Katalysatoren werden unter dem Markennamen PRODIGY vermarktet) in deren Unipol-Verfahren verwendet werden.^[108,109] In diesem Verfahren werden die beiden Katalysatorvorstufen gemeinsam auf einem Trägermaterial wie Siliciumdioxid immobilisiert, um bimodale PE-Reaktorblends in einem einzigen Wirbelschicht-Gasphasenreaktor zu produzieren.^[110] Der Metallocenkatalysator weist eine hohe Reaktivität für die Molekulargewichtskontrolle mit H_2 auf und erzeugt die niedermolekulare Komponente (5×10^3 – $35 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), während der Diamidokomplex den hochmolekularen Anteil (4×10^5 – $7 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) produziert. Dieses bimodale Polyethylen ist z.B. gut geeignet für die Verwendung in langlebigen Druckrohren für Trinkwasser (PE-100-Standard). Um eine bessere Kontrollierbarkeit der Zusammensetzung des multimodalen Polyethylens zu gewährleisten, wurde der Oxa-diazolkomplex 14 entwickelt, der praktisch keine Reaktivität gegenüber Wasserstoff aufweist. Dadurch bleibt das Molekulargewicht einer Komponente des Polymerblends unab-

hängig vom Wasserstoffpartialdruck konstant, während die Molekulargewichte der anderen Komponenten eingestellt werden können.^[111]

7. Imino-Amido-Katalysatoren

Imino-Amido-Komplexe von Gruppe-4-Metallen wurden von Union Carbide entwickelt.^[112] Komplexe vom Typ 15 können durch die Reaktion von α -Diiminliganden mit MBn_4 (M = Hf, Zr; Bn = Benzyl) hergestellt werden, wobei eine der Benzylgruppen auf das Ligandenrückgrat übertragen wird. Komplexe, die auf diese Weise synthetisiert wurden, verhalten sich jedoch bei der Olefinpolymerisation wie Mehrzentrenkatalysatoren, da diese Imino-Amido-Komplexe, besonders bei erhöhten Temperaturen, verschiedene Nebenreaktionen eingehen können.^[113] Wenn sie aus α -Di(aldimin)-liganden hergestellt werden, ist die Übertragung einer zweiten Benzylgruppe auf das Ligandenrückgrat unter Bildung des entsprechenden Diamidokomplexes 18b möglich.^[114] Für andere Komplexe wurde eine Isomerisierung der Imindoppelbindung zum Amid (16) oder eine Dibenzyleliminierung ausgehend vom Imino-Amido-Komplex zum En-Diamido-Komplex 17a beobachtet (Abbildung 13).^[113]

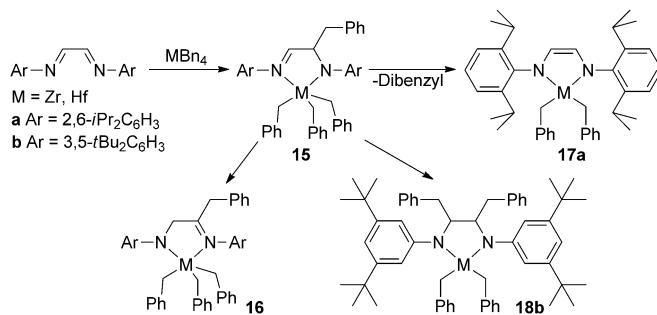


Abbildung 13. Synthese und Nebenreaktionen von Imino-Amido-Gruppe-4-Komplexen.

Definiertere Polymerisationskatalysatoren konnten durch die Verwendung von Trimethylethyliden-verbrückten Imino-Amido-Liganden für die Synthese der Imino-Amido-Gruppe-4-Komplexe erhalten werden (Abbildung 14). Komplex 19 kann durch die Reaktion des Imino-Amido-Liganden mit MBn_4 synthetisiert werden. Methylkomplexe können durch die Reaktion des deprotonierten Liganden mit MCl_4 (M = Zr, Hf) und anschließende Methylierung mit MeMgBr hergestellt werden. Der Alkyliminkomplex 19 sowie die katalytisch aktive kationische Spezies durchlaufen bei erhöhten Temperaturen eine Isomerisierung zum Aryliminkomplex 20. Dies geschieht durch eine 1,2-Methylverschiebung, die mithilfe von Deuterierungsexperimenten und DFT-Rechnungen nachgewiesen wurde. Der Aryliminkomplex 20 wird höchstwahrscheinlich wegen der sterischen Abstoßung zwischen den Methylgruppen am Rückgrat und den Isopropylsubstituenten des Komplexes 19 thermodynamisch bevorzugt. Unter industriell relevanten Polymerisationsbedingungen liegt die Geschwindigkeit der Isomerisierung jedoch im Bereich der Ka-

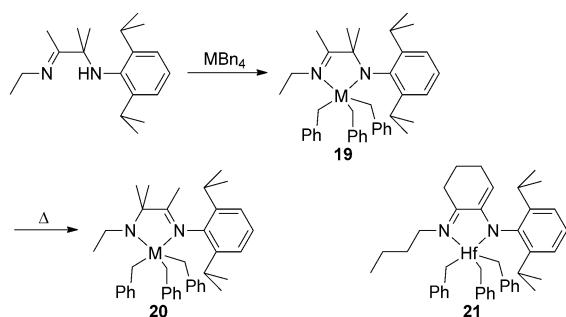


Abbildung 14. Synthese und Isomerisierung von Imino-Amido-Komplexen ($M = \text{Zr, Hf}$) und Struktur des Imino-Enamido-Komplexes **21**.

talsatorlebenszeit und hat somit keinen Einfluss auf die Polymereigenschaften. Die mit einer Kombination aus MMAO und $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]\text{[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ aktivierten Hafnium- und Zirconiumkomplexe vom Typ **19** sind sehr aktive Katalysatoren für die Ethylen/1-Octen-Copolymerisation bei 120°C . Mit dem Hafniumkomplex **19** wird ein hochmolekulares Polymer ($M_w = 6.3 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 3.1$) bei einer Aktivität von $5.6 \times 10^8 \text{ g(Polymer) mol(Hf)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erhalten. Mit dem entsprechenden Zirconiumkomplex ist die Aktivität etwas geringer ($3.7 \times 10^8 \text{ g(Polymer) mol(Zr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$), aber das Molekulargewicht ist höher ($M_w = 7.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.8$). Die Polymerisationsaktivitäten der Komplexe von Typ **20** waren in beiden Fällen in etwa 20-mal niedriger, und die Komplexe verhielten sich wie Mehrzentrenkatalysatoren, was zu multimodalen Molekulargewichtsverteilungen führte.^[115]

Zur Überwindung dieser thermischen Instabilitäten wurden Imino-Enamido-Hafnium- und Imino-Enamido-Zirconiumkomplexe von Forschern bei Dow entwickelt. Komplex **21** (Abbildung 14) erzeugt ultrahochmolekulare Ethylen/1-Octen-Copolymere ($M_w = 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.4$) bei einer Polymerisationstemperatur von 120°C mit einer Aktivität von $7.2 \times 10^8 \text{ g(Polymer) mol(Hf)}^{-1} \text{ h}^{-1}$, wenn er mit $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]\text{[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ /MMAO aktiviert wird. Außerdem geht er keine Isomerisierung bei erhöhten Temperaturen ein.^[116] Imino-Amido- sowie Imino-Enamido-Hafnium- und -Zirconiumkomplexe können in Dows Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahren für die Herstellung von Polyolefin-Multiblockcopolymeren verwendet werden (siehe Abschnitt 10).

8. Pyridyl-Amido-Katalysatoren

Pyridyl-Amido-Komplexe mit der allgemeinen Struktur **22** (Abbildung 15) sind hochaktive Olefinpolymerisationskatalysatoren mit besonderen Eigenschaften. Diese Katalysatoren wurden von Dow in Kooperation mit der Hochdurchsatz-Screening-Firma Symyx (jetzt Freeslate) untersucht.^[117,118] Die Komplexierung von $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ mit dem *ortho*-Phenyl-substituierten Liganden führt zu der Bildung eines cyclometallierten Produkts, das eine Hf-C(Aryl) - σ -Bindung aufweist (Abbildung 15). Im Fall des Naphthyl-substituierten Derivats läuft diese Reaktion nicht direkt im Komplexierungsschritt ab, aber während der anschließenden

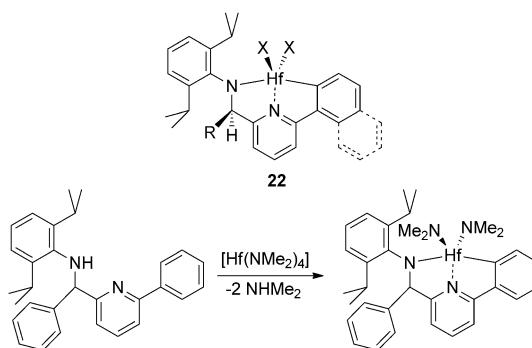


Abbildung 15. Allgemeine Struktur **22** ($R = \text{H, Aryl}$; $X = \text{Cl, Me, NR}'_2$) und Synthese von Pyridyl-Amido-Komplexen.

Methylierung mit AlMe_3 unter der Entwicklung von Methan.^[117]

Die C_1 -symmetrischen methylierten Katalysatorvorstufen sind durch Borataktivierung in der Lage, Propylen bei hohen Temperaturen ($> 90^\circ\text{C}$) zu einem isotaktischen hochmolekularen Material zu polymerisieren.^[117] Überraschenderweise wird auch bei der Verwendung C_s -symmetrischer Katalysatorvorstufen ohne Stereozentrum ein isotaktisch angereichertes Polypropylen erhalten.^[119] Dieser Befund kann der besonderen Aktivierungschemie dieser Katalysatoren zugeschrieben werden. Experimentelle sowie theoretische Untersuchungen der Initiierungsreaktionen dieses Katalysatorsystems führten zu dem Ergebnis, dass die Insertion eines Olefins in die Hf-C(Aryl) -Bindung gegenüber derjenigen in die Hf-Alkyl -Bindung bevorzugt wird.^[120–122] Die Freisetzung eines Äquivalents 1-Buten durch die Aktivierung eines Pyridyl-Amido-Dibutylhafniumkomplexes mit $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ führte zur Bildung von niedermolekularem Polybuten, wobei nur ein kleiner Anteil der Metallzentren aktiv war. Dies spricht dafür, dass die anfängliche kationische Spezies nicht aktiv in der Polymerisation ist und dass die Bildung des aktiven Katalysators durch Insertion von 1-Buten in die Hf-C(Aryl) -Bindung viel langsamer als das Kettenwachstum verläuft (Abbildung 16). Ein weiterer Beleg für das Vorhandensein eines solchen Aktivierungsmechanismus wurde durch das Auffangen des Produkts der Insertion in die Hf-C(Aryl) -Bindung unter Verwendung von koordinierenden Olefinen wie 2-Vinylpyridin und die NMR-spektroskopische Charakterisierung der resultierenden Verbindung erbracht.^[121]

Diese ungewöhnliche Aktivierungsreaktion führt bei der 1-Olefinpolymerisation zur Bildung verschiedener isomerer aktiver kationischer Katalysatoren.^[120,121] Diese können eine stereoselektive Polymerisation verursachen^[119] oder sich komplett unterschiedlich in Bezug auf die Aktivität oder Polymermolekulargewichte verhalten, was zu einem Mehrzentrenkatalysator führt.^[123] Bei der Copolymerisation von z.B. Ethylen mit 1-Olefinen kann dieser Effekt noch stärker ausgeprägt auftreten, da chemisch verschiedene aktive Zentren gebildet werden. Für die Ethylen/1-Octen-Copolymerisation wird eine breite Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) beobachtet, die mit einer bimodalen Verteilung angepasst werden kann. Eine

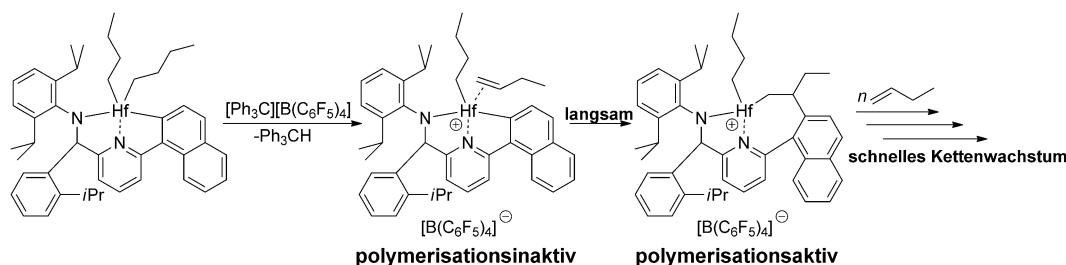


Abbildung 16. Mechanismus der Initierung der Pyridyl-Amido-Hafnium-Komplexe.

Erhöhung der 1-Octenkonzentration verschiebt die Verteilung hin zum hochmolekularen Anteil, was dafür spricht, dass dieser von der Octen-insertierten aktiven Spezies gebildet wird. Außerdem gibt es Belege dafür, dass die Octen-insertierte Spezies auch die aktivere ist.^[120]

Pyridyl-Amido-Hafniumkatalysatoren werden für die Produktion von Propylen/Ethylen-Copolymeren (Dow VERSIFY) in einem Lösungsverfahren verwendet. Die so erhaltenen Polymere sollen sich durch einen vorteilhaft breiten Schmelzbereich, eine gute Verarbeitbarkeit und eine hohe optische Klarheit auszeichnen, was aus den relativ schmalen Molekulargewichtsverteilungen, aber breiten Zusammensetzungsverteilungen resultiert. Diese Polymere finden Anwendung in Fasern, blasgeformten Folien, Soft-Touch-Griffen, Dichtungsmassen, Heißklebern oder Lebensmittelverpackungen.^[49,124] Außerdem werden Pyridyl-Amidopolymerisationskatalysatoren auch im Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahren für die Herstellung von Olefinblockcopolymeren verwendet (siehe Abschnitt 10).

9. Phenoxyiminkatalysatoren

Floriani und Mitarbeiter veröffentlichten 1995 einen Salicylaldiminato-Zirconium-Komplex, der aber nur eine geringe Aktivität in der Ethylenpolymerisation aufweist.^[125] Fujita und Mitarbeiter bei Mitsui Chemicals untersuchten diese Phenoxyimin-Gruppe-4-Übergangsmetallkomplexe weitergehend für die Olefinpolymerisation (wegen der japanischen Aussprache „Fenokishi-Imin“ auch als FI-Katalysatoren bezeichnet).^[126–128] Durch die Variation der verschiedenen Substituenten am Ligandengerüst wurde eine vielseitige Klasse von Olefinpolymerisationskatalysatoren mit der in Abbildung 17 gezeigten allgemeinen Struktur geschaffen.

Die Komplexe werden üblicherweise durch die Reaktion der deprotonierten Schiff-Basenliganden, die durch Kondensation eines Salicylaldehyds mit einem Amin hergestellt werden, mit MCl_4 ($M = Ti, Zr, Hf$) synthetisiert. Die meisten dieser Komplexe haben eine C_2 -symmetrische *cis*- X/cis - $N/trans$ - O -Geometrie.^[126,128,129]

Die Substituenten an der Phenoxygruppe sowie der Iminrest ($R^1–R^6$) haben bei der Ethylenpolymerisation einen

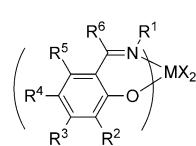
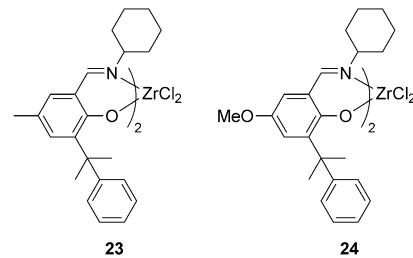


Abbildung 17. Allgemeine Struktur der Phenoxyiminkomplexe.

großen Einfluss auf die Katalysatoraktivitäten und Molekulargewichte. Für manche dieser Substituenten konnte eine eindeutige Struktur-Eigenschafts-Beziehung beobachtet werden. Ein großer sterischer Anspruch von R^2 ist im Allgemeinen vorteilhaft für die Aktivität und Molekulargewichte. Für R^1 führt dies zwar zu höheren Molekulargewichten, aber auch zu niedrigeren Aktivitäten. Elektronenschiebende Substituenten (z.B. OMe) an R^4 verbessern die Temperaturstabilität des Katalysators.^[126,129,130]

Durch MAO aktivierte Salicylaldiminato-4-Komplexe weisen sehr hohe Polymerisationsaktivitäten gegenüber Ethylen auf. Mit einer Aktivität von 4.3×10^9 g(Polymer) mol(Zr) $^{-1}$ h $^{-1}$ ist Komplex **23** (Abbildung 18) einer der aktivsten Katalysatoren in der Ethylenpolymerisation bei Raumtemperatur. Diese außerordentlich hohe Aktivität konnte bei einer industriell relevanteren Polymerisierungs-temperatur von 75 °C mit dem temperaturstabileren Komplex **24** noch weiter gesteigert werden (7.2×10^9 g(Polymer) mol(Zr) $^{-1}$ h $^{-1}$).^[129]

Abbildung 18. Phenoxyiminkomplexe **23** und **24**.

Ein lebend polymerisierender Katalysator wurde unabhängig voneinander von den Gruppen um Fujita und Coates durch die Einführung von Fluorsubstituenten an der Anilin-komponente des Liganden entwickelt (Abbildung 19).^[131,132] Es wurden verschiedene Substitutionsmuster untersucht, aber nur in der *ortho*-Position fluorierte Komplexe sind in der Lage, Olefine lebend zu polymerisieren. Fluorsubstituenten in den anderen Positionen führen ausschließlich zu höheren Aktivitäten wegen ihrer elektronenziehenden Natur.

Der Grund für dieses lebende Verhalten wurde noch nicht vollständig verstanden und wird kontrovers diskutiert.^[133] Fujita und Mitarbeiter schlugen auf Basis von DFT-Rechnungen eine Wasserstoffbrücke zwischen den Fluorsubstituenten und den β -H-Atomen der Polymerkette vor, welche die

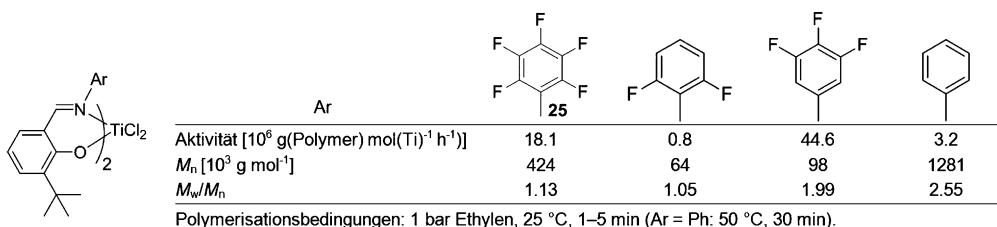


Abbildung 19. Ethylenpolymerisation mit fluorierten Phenoxyimin-Katalysatoren.^[126]

β -H-Übertragung zum Titanzentrum verhindert.^[131b] Eine schwache abstoßende Wechselwirkung zwischen den *o*-F-Atomen und der wachsenden Polymerkette führt dagegen Talarico und Mitarbeitern zufolge zu einer Unterdrückung der Kettenübertragungsreaktionen bei der lebenden Polymerisation von Propylen mit einem *ortho*-fluorierten Phenoxyimin-Katalysator.^[134]

Yu und Mecking entwickelten einen *ortho*-fluorierten Enolatoimin-Titan-Komplex, der weniger reaktiv als der Phenoxyimin-Komplex ist, aber eine noch kontrolliertere lebende Polymerisation von Ethylen bei Temperaturen bis zu 75 °C ermöglicht.^[135] Mit diesem Katalysator wird ein präparativer Zugang zu Polyethylenen mit äußerst engen Molekulargewichtsverteilungen (z.B. $M_w/M_n = 1.01$ mit $M_n = 3 \times 10^5$ g mol $^{-1}$) ermöglicht. Bryliakov et al. untersuchten das mit MAO generierte Kation dieses Katalysatorsystems NMR-spektroskopisch und fanden Belege für eine nichtkovalente Wechselwirkung der *o*-F-Atome mit dem Metallzentrum, wodurch vermutlich Abbruchreaktionen zurückgedrängt werden.^[136]

Nicht nur Ethylen, sondern auch Propylen wird von den *ortho*-Fluor-substituierten Phenoxyimin-Katalysatoren auf lebende Weise polymerisiert.^[132] Dieses für verschiedene Monomere beobachtete, lebende Polymerisationsverhalten eröffnet den Zugang zu einer großen Vielfalt an wohldefinierten Olefinblockcopolymeren.^[126, 137]

Überraschenderweise polymerisieren die meisten Phenoxyimin-Gruppe-4-Komplexe Propylen durch 2,1-Insertion zu einem syndiotaktischen Polymer, obwohl sie eine C_2 -Symmetrie aufweisen. Diese Selektivität ist im Fall der fluorierten Katalysatoren sogar noch ausgeprägter.^[132b] Eine Δ/Λ -Isomerisierung der Liganden am Metallzentrum nach jedem Insertionsschritt wurde von Cavallo und Mitarbeitern als Grund für diese kettenendkontrollierte Stereoselektivität vorgeschlagen.^[138, 139] Eine Aktivierung mit $iBu_3Al/[Ph_3C]^-[B(C_6F_5)_4]$ kann die Stereoselektivität zu einer hohen Isotaktizität umkehren. Man geht davon aus, dass dies auf die Reduktion der Iminreste zu den entsprechenden Aluminium-koordinierten Aminen zurückzuführen ist.^[129, 140, 141] Außerdem sind Phenoxyimin-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten R^6 in der Lage, Propylen isospezifisch zu polymerisieren.^[142]

Kol und Mitarbeiter untersuchten die strukturell verwandten Salan-Gruppe-4-Komplexe (Abbildung 20) in der Polymerisation von 1-Olefinen wie Propylen und 1-Hexen. Durch ihre festgelegte Geometrie können diese C_2 -symmetrischen *cis*-X/*cis*-N/*trans*-O-Komplexe in hohem Maße isotaktische Polymere erzeugen, wenn sich sterisch anspruchs-

volle Substituenten in der *ortho*-Position zum Phenol-Sauerstoffatom befinden. Der *tert*-Butylsubstituierte Zirconium-Komplex **26** produziert Polyhexen mit einer Isotaktizität > 95 %, jedoch

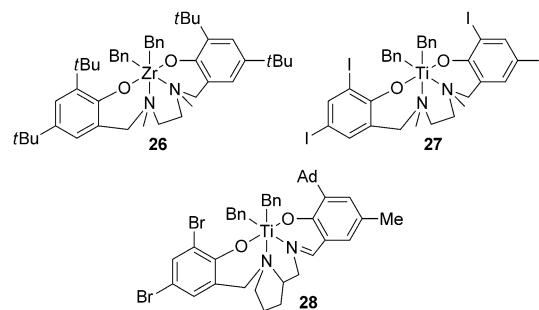


Abbildung 20. Strukturen von Salan- und Salalen-Gruppe-4-Komplexen. Ad = Adamantyl.

mit einer relativ niedrigen Aktivität (1.8×10^4 g(Polymer) mol(Zr) $^{-1}$ h $^{-1}$).^[143] Ein Austausch der ausladenden Alkylgruppen durch Iodsubstituenten und die Verwendung eines kleineren Metallzentrums in Komplex **27** führten zur Bildung von hochmolekularem Poly(1-hexen) und Polypropylen mit hohen Aktivitäten.^[144] Salalen-Titan-Komplexe **28** mit einem starren Aminomethylpyrrolidinrückgrat waren sogar in der Lage, Propylen zu isotaktischem Polypropylen zu polymerisieren, das eine Isotaktizität von [mmmm] > 99.6 % und einen Schmelzpunkt von 170 °C aufweist. Es wird angenommen, dass dies der höchste Schmelzpunkt für naszeptes Polypropylen ist, der jemals gemessen wurde.^[145]

Die mit zwei Phenoxyiminliganden koordinierten, MAO-aktivierten Katalysatoren bauen höhere 1-Olefine normalerweise nur in geringem Maße als Comonomer ein. Die Aktivierung mit $iBu_3Al/[Ph_3C]^-[B(C_6F_5)_4]$ kann jedoch zu einem höheren Comonomereinbau führen.^[129, 146, 147] Außerdem haben auch Komplexe mit nur einem dreifach-koordinierten Phenoxyiminliganden höhere Reaktivitäten gegenüber 1-Olefinen, da das Metallzentrum weniger stark abgeschirmt wird.^[148, 149]

Für die Verwendung von Single-Site-Katalysatoren in industriellen Suspensions- oder Gasphasenpolymerisationsverfahren ist eine Immobilisierung des Katalysators auf einem Trägermaterial notwendig. Dies ist meist schwierig, da häufig die Katalysatoraktivitäten (pro Metallzentrum) und -selektivitäten beeinträchtigt werden. Üblicherweise werden $MgCl_2$ oder SiO_2 als Trägermaterialien in Verbindung mit einem Aktivator wie MAO oder Alkylaluminiumverbindungen in Kombination mit Boraten verwendet.^[150] Fujita und Mitarbeiter nutzten als Träger für Phenoxyimin-Katalysatoren $MgCl_2/R'_nAl(OR)_{3-n}$ ($n \approx 1-2$), das durch die Reaktion des $MgCl_2/ROH$ -Addukts mit AlR'_3 ($R = 2$ -Ethylhexyl; $R' = iBu$, Et) hergestellt wurde. Dieses Trägermaterial fungiert gleich-

zeitig auch als Aktivator, und es wurden vergleichbare Polymerisationsaktivitäten wie mit den MAO-aktivierten Katalysatoren erzielt. Mit auf $MgCl_2$ immobilisierten Phenoxy-imin-Titan-Komplexen wurden enge Molekulargewichtsverteilungen bei der Ethylenpolymerisation erhalten, und sogar der lebende Charakter der fluorierten Katalysatoren blieb bei der Propylenpolymerisation bestehen. Trägerfixierte Phenoxyimin-Zirconium-Katalysatoren erzeugten ultrahochmolekulare Polyethylenpartikel mit hohen Schüttdichten (0.50 g mL^{-1}).^[151]

Phenoxyimin-Gruppe-4-Komplexe werden möglicherweise z. B. für die Herstellung endfunktionalisierter Polyethylen^[152] oder ultrafeiner ultrahochmolekularer Polyethylenpartikel verwendet.^[153] Ein Bericht deutet darauf hin, dass Phenoxyiminkomplexe in einer Pilotanlage für die Herstellung von HDPE in der Gasphase verwendet wurden.^[154] Außerdem finden Phenoxyiminkatalysatoren Anwendung in Dows Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Olefinblockcopolymeren (siehe Abschnitt 10).

Rastogi und Mitarbeiter verwendeten den lebenden Polymerisationskatalysator **25** für die Herstellung von nicht verschlauftem ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE).^[157] UHMWPE hat hervorragende mechanische Eigenschaften, die auf seine hohe Verschlaufungsdichte zurückzuführen sind. Diese erschwert wegen der hohen Schmelzviskosität aber auch seine Verarbeitung. Im endgültigen Formteil sind Verschlaufungen vorteilhaft für die mechanischen Eigenschaften, aber für eine einfache Verarbeitung ist ein niedriger Verschlaufungsgrad nötig. Um dies zu erreichen, wurde die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen und unter starker Verdünnung durchgeführt, sodass die Kristallisation schneller als das Kettenwachstum ist und Verschlaufungen zwischen den Ketten vermieden werden. Sobald das naszente nicht verschlaufte Polymerpulver in der Schmelze verarbeitet wird, bilden sich Verschlaufungen, die die Verarbeitung wieder erschweren. Wenn das Polymer aber vorher auf eine Temperatur einige Grad unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt wird, beginnt die Bildung von Verschlaufungen in den amorphen Bereichen. Dies führt zu einem Polymer, das aus nicht verschlauten Bereichen in einer verschlauten Matrix zusammengesetzt ist und das ein noch immer niedriges Plateaumodul und eine deutlich verlängerte Modulaufbauzeit aufweist. Auf diese Weise wird die Verarbeitung von UHMWPE in der Schmelze vereinfacht, und eine hohe endgültige Verschlaufungsdichte des spritzgegossenen Teils kann durch eine Erhöhung der Temperatur für eine bestimmte Zeit erreicht werden.^[155, 156] Außerdem kann nicht verschlautes UHMWPE für die Herstellung von Folien, die ohne den Zusatz von Lösungsmitteln biaxial verstrekt werden können, verwendet werden. Dadurch wird eine hochgeordnete kristalline UHMWPE-Folie mit einem hohen Modul und hoher Festigkeit erhalten.^[157]

Außer in der Olefinpolymerisation werden Phenoxyiminkatalysatoren auch für die selektive Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen eingesetzt. Fujita und Mitarbeiter entwickelten Komplexe mit nur einem koordinierten Phenoxy-

iminliganden, der eine weitere Donorgruppe enthält. Diese Katalysatoren oligomerisieren Ethylen mit hohen Aktivitäten zu 1-Hexen. Der MAO-aktivierte Komplex **29** erzeugt 1-Hexen mit einer Selektivität von 92 % und einer Aktivität von $3.2 \times 10^8 \text{ g(1-Hexen) mol(Ti)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei 50 bar Ethylen und 30°C , was zwei Größenordnungen höher ist als mit gängigen Chromkatalysatoren unter ähnlichen Reaktionsbedingungen. Die Selektivität wird mit einem Mechanismus erklärt, in dem ein Ti^{II} -Zentrum involviert ist, an das zwei Ethylenmoleküle unter Bildung einer Metallacyclopentanspezies oxidativ addiert werden. Diese insertiert ein weiteres Ethylenmolekül, gefolgt von einer β -H-Eliminierung und einem reduktiven Eliminierungsschritt, wobei 1-Hexen und Ti^{II} gebildet werden. Die beteiligte Ti^{II} -Spezies wird möglicherweise aus der zweifach methylierten kationischen Katalysatorvorstufe durch die Insertion von Ethylen in beide Metall-Alkyl-Bindungen und anschließende β -H-Eliminierung und reduktive Eliminierung gebildet (Abbildung 21).^[158] Bercaw und Mitarbeiter führten weitere mechanistische Untersuchungen an einem definierten Katalysatorsystem durch, das über Methylierung von **29** mit $MeMgBr$ und Ak-

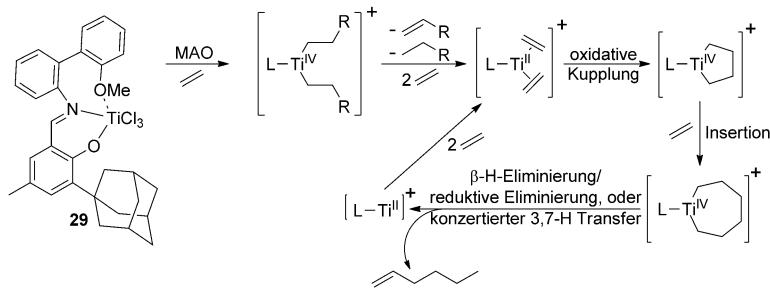


Abbildung 21. Vorgeschlagener Mechanismus für die Ethylentrimerisierung mit Phenoxyiminkatalysatoren.

tivierung mit $B(C_6F_5)_3$ hergestellt wurde. Diese Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die Initiierung viel langsamer als die Oligomerisierung ist und dass die involvierte Ti^{II} -Spezies durch Olefininsertion in eine der Ti-Me-Bindungen, gefolgt von β -H-Eliminierung und der reduktiven Eliminierung von Methan, gebildet wird, was über Deuterierungsexperimente nachgewiesen wurde.^[159] Erst kürzlich berichteten Talsi und Mitarbeiter über weitere mechanistische Untersuchungen an Zwischenstufen der Reaktion mit Hilfe von NMR- und EPR-Spektroskopie.^[160] Presseerklärungen von Mitsui Chemicals deuten an, dass diese Katalysatortechnologie seit 2011 in einer Anlage zur Produktion von 1-Hexen im Maßstab von 30000 Tonnen pro Jahr verwendet wird.^[161]

10. Chain-Shuttling-Polymerisation

Blockcopolymere sind eine interessante Materialklasse, die z. B. Anwendung als thermoplastische Elastomere findet. In diesen Materialien kann die Elastizität amorpher Polymere mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur T_g mit der Festigkeit kristalliner Polymere kombiniert werden. Klassi-

scherweise werden Blockcopolymere über die lebende Polymerisation hergestellt. Der größte Nachteil dieser Methode ist aber, dass nur eine Polymerkette pro Initiator oder aktives Metallzentrum gebildet wird, was dieses Verfahren für teure Übergangsmetallkatalysatoren unrentabel macht. Dieses Problem wird durch das von Arriola und Mitarbeitern bei Dow entwickelte Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahren für die Synthese von Olefinblockcopolymeren (OBCs) überwunden. In diesem Lösungspolymerisationsverfahren wird die wachsende Polymerkette reversibel mit einem Kettenübertragungsreagens wie $ZnEt_2$ von einem Katalysator, der nur wenig Comonomer einbaut (z.B. ein Phenoxyimin-Zirconium-Komplex) auf einen Katalysator mit hohem Comonomereinbau (z.B. ein Pyridyl-Amido-Hafnium-Komplex) übertragen (Abbildung 22). Dies führt zur Bildung von Multiblockcopolymeren aus hochkristallinen Polyethylen- und amorphen Poly(ethylen-*co*-1-olefin)-Blöcken. Da dieses Polymerisationssystem nicht stöchiometrisch, sondern kata-

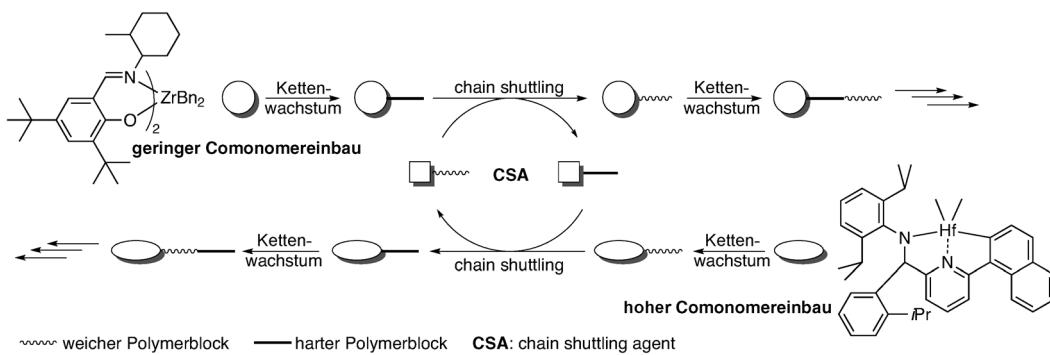


Abbildung 22. Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahren für die Herstellung von Multiblockcopolymeren.^[162a]

lytisch bezüglich der gebildeten Polymerketten pro Metallzentrum ist, können kommerziell relevante Polymermengen mit relativ geringen Katalysatorbeladungen hergestellt werden.^[162,163] Dow und Mitsui Chemicals schlossen 2006 ein Abkommen zur gemeinsamen Entwicklung von Katalysatorsystemen für das Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahren ab.^[164] Die Multiblockcopolymere, die von Dow unter dem Markennamen INFUSE OBC verkauft werden, können für die Herstellung flexibler Spritzgussteile wie Soft-Touch-Griffe verwendet werden. Eine andere Anwendung sind flexible Folien für Windeln. Erst kürzlich wurde von Dow ein neues Blockcopolymerprodukt (INTUNE) auf Basis von Ethylen und Propylen vorgestellt. Diese Polymere sollen eine effiziente Compoundierung von Polypropylen mit verschiedenen unpolaren sowie polaren Polymeren wie Polyethylen, Polyolefinelastomeren, Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren und Polyamiden ermöglichen.^[165]

Durch die Verwendung von multifunktionellen Kettenübertragungsreagentien wurde das Chain-Shuttling-Konzept weiter auf die Synthese von telechelen Polymeren und Blockcopolymeren ausgeweitet, die als Inhaltsstoffe von Beschichtungen, Dichtungsmaterialien, Klebstoffen und Rakentreibstoffbinder verwendet werden können.^[166,152] In diesem Kontext wurde auch ein doppeltes Chain-Shuttling-Verfahren erwähnt, für das die günstigeren und weniger py-

rophoren Alkylaluminiumverbindungen als Kettenübertragungsreagentien verwendet werden können. Da die Kettenübertragung zu Aluminium nicht so effizient wie jene zu Zink abläuft, werden kleine Mengen an Alkylzinkverbindungen verwendet, um die Kettenübertragung vom Übergangsmetall zum Aluminium zu katalysieren.^[166a]

Zusätzlich zu Phenoxyimin-Zirconium- und Pyridyl-Amido-Hafniumkomplexen sind noch weitere Post-Metallocene im Kontext des Chain-Shuttling-Polymerisationsverfahrens verbreitet. Diese Komplexe schließen eine große Vielfalt an Constrained-Geometry-Katalysatoren wie **4**, Diamido-Amin-Hafnium-Komplexe mit einer ähnlichen Struktur wie **13** (siehe Abschnitt 6), den Sauerstoff-chelatisierten Komplex **30** und Imido-Amido-Komplexe (siehe Abschnitt 7) wie **31** ein (Abbildung 23).^[163,166] Imino-Amido-Katalysatoren können im Chain-Shuttling-Verfahren anstelle des Phenoxyiminkatalysators für die Erzeugung der harten Blöcke des Multiblockcopolymers verwendet werden. Der Octeneinbau

dieser Katalysatoren ist etwas höher als jener des Phenoxyiminkomplexes und kann durch Variation der Substituenten und des Metallzentrums eingestellt werden. Dadurch wird eine Feineinstellung der Eigenschaften des harten Blocks ermöglicht.^[167]

Ein anderer Ansatz zur Herstellung großer Mengen

an präzise definierten Polyolefinen mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen ist das katalysierte Kettenwachstum (catalyzed chain growth, CCG), auch katalytische Kettentransferpolymerisation (catalytic chain transfer polymerization, CCTP) genannt.^[168] Bei diesem Verfahren wird die Polymerkette reversibel vom katalytisch aktiven Metallzentrum auf eine andere, nicht polymerisationsaktive Metallspezies übertragen, bei der es sich typischerweise um eine Zink- oder Hauptgruppenmetallalkylverbindung handelt. Hierbei muss

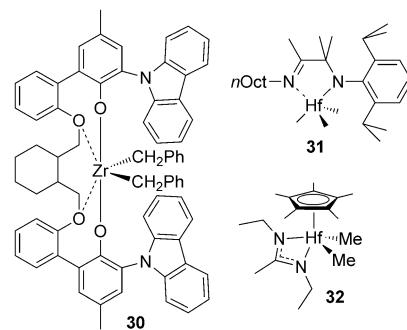


Abbildung 23. Chemische Strukturen des Sauerstoff-chelatisierten Komplexes **30**, des Imino-Amido-Komplexes **31** und des Acetamidinat-Komplexes **32**.

die Kettenübertragungsgeschwindigkeit deutlich größer als die Kettenwachstumsgeschwindigkeit sein. Dies führt zu einem simultanen Wachstum aller Polymerketten und dadurch auch zu engen Molekulargewichtsverteilungen. Die Zahl an Polymerketten ist hierbei nicht stöchiometrisch im teuren Katalysator, sondern in dem viel günstigeren Kettenübertragungsreagens. Die metallhaltigen Endgruppen dieser Polymere können anschließend zu einer Vielzahl an funktionellen Gruppen umgesetzt werden. Verschiedene Metalle, wie späte und frühe Übergangsmetalle und Lanthanoide, wurden als Katalysatoren eingesetzt.

Cyclopentadienyl-Acetamidinat-Gruppe-4-Komplexe (32)

wurden von Sita und Mitarbeitern in Verbindung mit Kettenübertragungsreagentien für die Synthese verschiedener wohldefinierter endfunktionalisierter Polyolefine eingesetzt.^[169] Mit diesem Katalysatorsystem konnten Ethylen/1-Hexen-Multiblockcopolymere durch den dynamischen Gegenionenaustausch eines stark ($[\text{MeB}(\text{C}_5\text{F}_5)_3]^-$) und eines schwach bindenden Boratanions ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) hergestellt werden. Der dynamische Austausch der Gegenionen führt hierbei zu einer Modulation des 1-Olefineinbaus.^[170] Um die Menge an Zinkalkylverbindungen zu reduzieren, wurde ein ternäres Kettenübertragungssystem mit Alkylaluminiumverbindungen als Hauptkomponente verwendet.^[171]

11. Kationische Ethylenpolymerisationskatalysatoren später Übergangsmetalle

1995 berichteten Brookhart und Mitarbeiter, dass kationische $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ - und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ -Komplexe Ethylen zu einem hochmolekularen, hochverzweigten Material polymerisieren (Abbildung 24).^[172] Dieses entsteht durch ein Wandern des Katalysators entlang der wachsenden Kette (chain walking)^[173] über die konsekutive Abfolge von mehreren β -Hydrideliminierungs- und -Reinsertionsschritten, ohne dass die wachsende Polymerkette das Metallzentrum verlässt. Eine Kettenübertragung wird durch ausladende Substituenten am Diiminliganden, die die axialen Koordinationsstellen gegenüber dem Monomer blockieren, unterdrückt (Abbildung 25). Der aktive Katalysator kann aus Di-halogenidkomplexen wie $[(\text{Diimin})\text{NiBr}_2]$ mit MAO gebildet werden. Für die Pd^{II} -katalysierte Polymerisation verwendet man typischerweise isolierte Methylkomplexe $[(\text{Diimin})\text{PdMe}(\text{L})]^+ \text{Y}^-$ oder stabile Sechsringchelate, die durch die Insertion von Acrylat in eine (in situ generierte) Pd -Me-Spezies erhalten werden. Die Katalysatoraktivitäten betragen bis zu mehreren $10^8 \text{ g(Polymer)} \text{ mol}(\text{Ni})^{-1} \text{ h}^{-1}$ oder $10^5 \text{ g(Polymer)} \text{ mol}(\text{Pd})^{-1} \text{ h}^{-1}$.

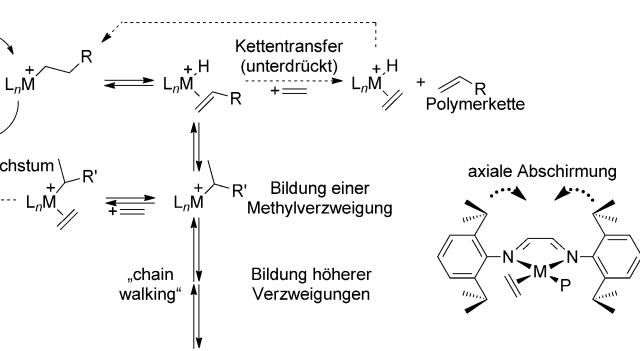


Abbildung 25. Mechanismus der Verzweigungsbildung mit kationischen $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ - und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ -Katalysatoren.^[172]

min) $\text{PdMe}(\text{L})]^+ \text{Y}^-$ oder stabile Sechsringchelate, die durch die Insertion von Acrylat in eine (in situ generierte) Pd -Me-Spezies erhalten werden. Die Katalysatoraktivitäten betragen bis zu mehreren $10^8 \text{ g(Polymer)} \text{ mol}(\text{Ni})^{-1} \text{ h}^{-1}$ oder $10^5 \text{ g(Polymer)} \text{ mol}(\text{Pd})^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Die Pd^{II} -Katalysatoren liefern hochmolekulare ($M_n > 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), hochverzweigte amorphe Materialien mit ca. 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome. Das Verzweigungsmuster umfasst Methyl, Ethyl, Propyl und höhere Verzweigungen und sogar Verzweigungen auf Verzweigungen, also eine hyperverzweigte Struktur.^[172, 174] Es ist bemerkenswert, dass diese Katalysatoren die erste Insertions-Copolymerisation von polaren Vinylmonomeren mit Ethylen oder 1-Olefinen ermöglichen, wobei die Acrylate besonders hervorzuheben sind.^[175] Aufgrund einer chelatisierenden Koordination der Acrylatwiederholeinheiten an das Metallzentrum, welche die Koordinationsstellen für ein weiteres Kettenwachstum reversibel blockiert, wird die Polymerisation mit steigendem Acrylateinbau langsamer.

Mit Ni^{II} -Katalysatoren hängt der Verzweigungsgrad vom Substitutionsmuster des Diiminliganden, der Polymerisationsprozessstemperatur und der Ethylenkonzentration ab.^[176] Im Unterschied zu den Pd^{II} -basierten Polymerisationen werden die mit den $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ -Komplexen hergestellten Polyethylenen von Methylverzweigungen dominiert; somit besteht eine Ähnlichkeit zu Ethylen/Propylen-Copolymeren. Es wurde außerdem berichtet, dass kationische $[\text{Ni}(\text{Diimin})]$ -Katalysatoren Ethylen mit Acrylaten zu einem linearen Polymer in einer langsamen Reaktion copolymerisieren.^[177]

Terphenyl-substituierte Diimine ($\text{R} = \text{Phenyl}$ oder substituiertes Phenyl in Abbildung 24) führen zu temperaturstabilen Ni^{II} -Katalysatoren, die eine signifikante Lebenszeit bei gängigen Polymerisationsprozessstemperaturen von 80°C haben. Gleichzeitig verringert sich jedoch der Verzweigungsgrad in Richtung einer linearen Mikrostruktur.^[176, 178, 179] Die Molekulargewichte können mit diesen Katalysatoren durch die Zugabe von Wasserstoff beeinflusst werden. Wie auch bei den verwandten neutralen Salicylaldiminato- Ni^{II} -Komplexen^[180] können die Substituenten am *N*-Terphenylrest (besonders in 3,5-Position) den Verzweigungsgrad bei der Ethylenhomopolymerisation erhöhen.^[181] Das präparativ elegante Cyclophanmotiv führt auch zu recht temperaturstabilen Ni^{II} -Katalysatoren, die Ethylen zu einem hochmoleku-

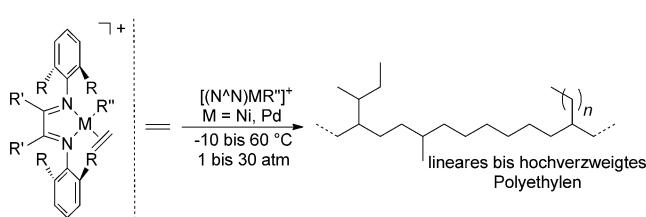


Abbildung 24. Ethylenpolymerisation mit kationischen $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ - und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Diimin})]$ -Katalysatoren.

laren, hochverzweigten Polymer mit engen Molekulargewichtsverteilungen bis hinunter zu $M_w/M_n = 1.23$ (bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C) polymerisieren.^[182] Trägerfixierte Varianten der [Ni(Diimin)]-Katalysatoren wurden hauptsächlich unter Verwendung von Siliciumdioxid beschrieben und in der Suspensions- und Gasphasenpolymerisation untersucht.^[183–189]

Durch die oben genannten Entdeckungen angeregt, wurde über strukturell ähnliche Eisenkatalysatoren (Abbildung 26) von Brookhart und Mitarbeitern, Gibson et al. und

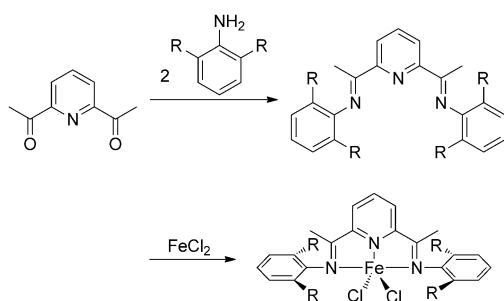


Abbildung 26. Eisenkatalysatorvorstufe für die lineare Ethylenpolymerisation.

A. Bennett von DuPont berichtet.^[190–194] Eine Kreuzlizenzierungsvereinbarung zwischen DuPont und BP Chemicals wurde später bekanntgegeben.^[195] Die Eisenkatalysatoren polymerisieren Ethylen mit hohen Aktivitäten (bis zu $3.3 \times 10^8 \text{ g(Polymer) mol(Fe)}^{-1} \text{ h}^{-1}$) zu einem vollständig linearen Polymer mit Molekulargewichten von $M_n \approx 5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$. Die Molekulargewichtsverteilungen sind üblicherweise relativ breit aufgrund von Kettenübertragung zum Aluminiumcokatalysator. Bisiminopyridin-Eisen-Komplexe mit sterisch weniger anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten ($R = H$ in Abbildung 26) oligomerisieren Ethylen sehr selektiv zu linearen 1-Olefinen mit hohen Aktivitäten, welche diejenigen der in großem Maßstab im Shell Higher Olefin Process (SHOP) verwendeten, neutralen κ^2 -P,O-koordinierten Ni^{II}-Katalysatoren übertreffen.^[196] Eine hohe Selektivität für Ethylen gegenüber 1-Olefinen ist außerdem ein Merkmal der Eisen-basierten Ethylenpolymerisationskatalysatoren – 1-Olefine werden typischerweise nicht eingebaut. Reaktorblends mit Hybridekatalysatoren, die diese späten Übergangsmetallkomplexe in Kombination mit frühen Übergangsmetallpolymerisationskatalysatoren – Metallocenen, Post-Metallocenen oder klassischen Ziegler-Katalysatoren – enthalten, wurden entwickelt.^[183, 197–199] Die Polymerisation von Ethylen in Gegenwart eines 1-Olefins wie Buten oder 1-Hexen ergibt hierbei ein lineares Homopolyethylen mittleren Molekulargewichts als Matrix, das homogen mit einem hochmolekularen Copolymer gemischt ist. Das Copolymer verbessert die mechanischen Eigenschaften wie die Kerbschlagzähigkeit bei niedrigen Temperaturen oder die Spannungsrisssbeständigkeit.

12. Katalytische Polymerisation zu syndiotaktischem Polystyrol

Ataktisches Polystyrol aus der radikalischen Polymerisation ist ein weitverbreiteter amorpher Kunststoff mit guten elektrischen Eigenschaften als Isolationsmaterial, geringer Feuchtigkeitsaufnahme und guter Verarbeitbarkeit. Anwendungen bei hohen Temperaturen sind jedoch wegen seiner Glasübergangstemperatur von 100 °C nicht möglich. Schon früh berichteten Natta et al. über die Synthese von kristallinem isotaktischem Polystyrol mit einem Schmelzpunkt von 240 °C.^[200] Dieses Polymer fand aber wegen seiner langsamem Kristallisationsgeschwindigkeit, die eine Verarbeitung praktisch unmöglich macht, keine kommerzielle Anwendung.

Syndiotaktisches Polystyrol (sPS) wurde zum ersten Mal 1985 von Ishihara et al. von Idemitsu Kosan beschrieben.^[201] Es hat einen außergewöhnlich hohen Schmelzpunkt von ungefähr 270 °C, der 30 °C höher liegt als jener des zuvor entdeckten isotaktischen Polystyrols. Wichtiger ist aber, dass es einigermaßen schnell kristallisiert. Ab 1988 wurde syndiotaktisches Polystyrol gemeinsam von Idemitsu und Dow entwickelt.^[202]

Verschiedenste Titanverbindungen wie TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, TiBn_4 , $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, $[\text{Cp}\text{TiCl}_3]$ und $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ erzeugen unter MAO-Aktivierung syndiotaktisches Polystyrol. Auch einige Zirconiumverbindungen sind dazu in der Lage, allerdings sind die Aktivitäten und Stereoregularitäten im Allgemeinen niedriger als mit den Titanverbindungen.^[203, 204] Weitere Untersuchungen ergaben, dass Halbsandwich-Titankomplexe ($[\text{CpTiX}_3]$) die aktivsten und selektivsten (> 90% Syndiotaktizität) Katalysatoren ergaben. Im Allgemeinen erhöhen elektronenschiebende Substituenten am Cyclopentadienyl-liganden die Aktivität. Alkoxide wie OMe , $\text{O}i\text{Pr}$ oder OPh als Liganden X führen zu höheren Aktivitäten als Chloride und sterisch anspruchsvolle oder elektronenziehende Alkoxide.^[205] Kaminsky et al. entdeckten, dass Fluorid-koordinierte Katalysatorvorstufen ($[\text{CpTiF}_3]$) zu höheren Aktivitäten, Temperaturstabilitäten und Polymermolekulargewichten führen als die entsprechenden Chlorid-koordinierten Katalysatoren, sogar bei niedrigen Al/Ti -Verhältnissen von 300.^[206] Weitere Katalysatoren wurden ausgiebig von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht.^[207–209]

Außer Ti^{IV} -Katalysatorvorstufen führen auch Ti^{III} -Verbindungen durch MAO-Aktivierung zu hochaktiven Katalysatoren.^[210, 205] Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass es sich bei der aktiven Spezies der syndiospezifischen Styrolpolymerisation um Ti^{III} handelt. Tatsächlich lieferten EPR-spektroskopische Untersuchungen von Chien et al. Belege für die Bildung einer Ti^{III} -Spezies während der Aktivierung mit MAO und Polymerisation.^[211] Diese Entdeckungen konnten durch den Vergleich der Ethylen- und Styrol-polymerisationsaktivitäten von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]/\text{MAO}$ bei 0 °C mit und ohne Alterung der aktivierten Katalysatorvorstufe bei 70 °C über 20 min weiter untermauert werden. Der gealterte Katalysator war sehr aktiv in der Styrol- und weniger aktiv in der Ethylenpolymerisation, während sich der unveränderte Katalysator in entgegengesetzter Weise verhielt.^[212] Diese Entdeckungen führten zur Schlussfolgerung, dass die Ti^{IV} -Vorstufen durch MAO oder andere Alkylaluminiumverbin-

dungen reduziert werden und eine kationische Ti^{III} -Spezies bilden, die in der syndiospezifischen Styrolpolymerisation aktiv ist.^[207]

Mechanistische Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Stereoselektivität dieser Polymerisationsreaktion zu verstehen. NMR-spektroskopische Studien mit partiell deuteriertem Styrol offenbarten durch Analyse von Kopplungs-constanten eine *cis*-Addition der wachsenden Polymerkette an die Doppelbindung des Monomers. Die Endgruppenanalyse der Polymerketten lässt auf eine 2,1-Insertion in die Metall-Kohlenstoff- und Metall-Hydrid-Bindungen schließen, wobei die β -Hydrideliminierung ein wichtiger Kettenübertragungsweg ist. Die Analyse von Stereodefektstrukturen mithilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie deutete auf einen kettenendkontrollierten Mechanismus der syndioselektiven Styrolpolymerisation hin.^[205,207] Es wird angenommen, dass die Selektivität auf einer η^n -Koordination des Phenylrests der zuletzt insertierten Wiederholeinheit an das Metallzentrum basiert, was zu einer festgelegten Konformation der wachsenden Polymerkette führt (Abbildung 27).^[207,212] Diese Koordination wurde EPR-spektroskopisch nachgewiesen, wobei eine Delokalisierung des Ti^{III} -d¹-Elektrons auf den aromatischen Ring beobachtet wurde.^[213] Die migratorische Insertion des η^2 -koordinierten Styrolmonomers und die Substitution des koordinierten Phenylrests durch die neu eingebaute Wiederholeinheit führen zu einem spiegelbildlichen Komplex.^[207]

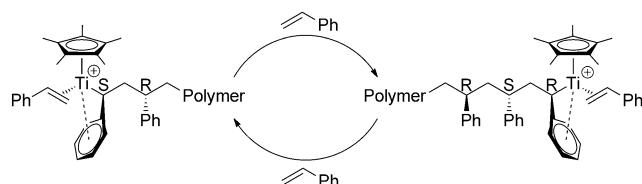


Abbildung 27. Vorgeschlagener Mechanismus für die syndioselektive Styrolpolymerisation.

Die Umsetzung des Polymerisationsverfahrens in einen größeren Maßstab erforderte eine recht spezielle Entwicklung. In der Massepolymerisation fällt das Polymer schon bei geringen Umsätzen aus, und ein Quellen der ausgefallenen Partikel führt zur Gelierung und signifikantem Reaktorfouling bei höheren Umsätzen. Unzureichende Wärmeabfuhr wird dann außerdem zum Problem. Eine Lösungspolymerisation bei Temperaturen, bei denen das Polymer gelöst ist, lässt sich wegen Katalysatorzerersetzung und Verlust der Stereokontrolle nicht umsetzen. Suspensionsverfahren müssen in beinahe reinem Monomer durchgeführt werden, um ausreichend effizient zu sein. Aus diesem Grund wurde ein kontinuierliches Wirbelschichtverfahren entwickelt, in dem die Polymerisation bei konstant hohem Umsatz auf der Oberfläche von Polymersaatpartikeln abläuft. Die Verwirbelung wird mechanisch mit einem Doppelhelixrührer erzielt, der so betrieben wird, dass er eine Aufwärtsströmung erzeugt. Vorkatalytiert Katalysator und Monomer werden kontinuierlich in den Polymerisationsreaktor gegeben, und Polymer wird kontinuierlich am Reaktorboden entnommen. Neue Partikel

werden durch das mechanische Aufbrechen älterer gebildet, sodass während der Polymerisation keine Saatpartikel zugegeben werden müssen. Die Reaktionswärme wird durch Verdampfung eines niedrigsiedenden Lösungsmittels wie Pentan abgeführt, das kontinuierlich zugegeben und rekondensiert wird. Eine andere Möglichkeit ist die Verdampfung von Monomer bei reduziertem Druck (Abbildung 28).^[202,214]

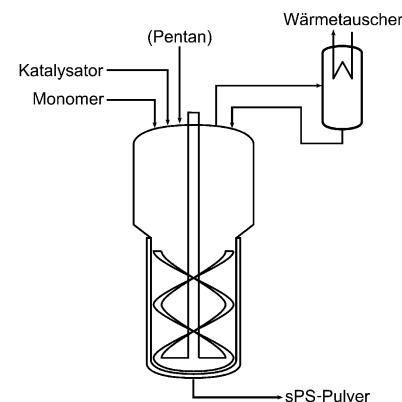


Abbildung 28. Wirbelschichtreaktor für die Herstellung von syndiotaktischem Polystyrol.^[202]

Üblicherweise wird syndiotaktisches Polystyrol in Form von glasfaserverstärkten Compounds verwendet, die eine höhere Festigkeit als das spröde reine sPS aufweisen. Außerdem werden häufig Nukleierungsmittel zugesetzt, um die Kristallisationsgeschwindigkeit während der Verarbeitung zu erhöhen.^[215] Wegen seiner niedrigen Dielektrizitätskonstante und seines geringen Verlustfaktors^[216] wird sPS in elektrischen Anschlussbuchsen, Steckern, Sockeln oder Stromverteilern in Autos, die hohe Temperaturen aushalten müssen, verwendet. Weitere Anwendungen finden sich in temperaturresistenten Alltagsgegenständen wie Bügeleisenabdeckungen oder Plastikbackformen.^[214] Syndiotaktisches Polystyrol wurde in den 1990er Jahren von Idemitsu als Xarec und von Dow unter dem Markennamen Questra auf den Markt gebracht. Allerdings verabschiedete sich Dow 2005 von diesem Geschäftsbereich.^[202]

13. Nickel- und Palladiumkatalysatoren für die Herstellung von Polynorbornen

Homopolymere und Copolymeren aus cyclischen Olefinen gewannen Aufmerksamkeit wegen ihrer besonderen Eigenschaften, wie hohe Transparenz, niedrige Dielektrizitätskonstante, geringe optisch Doppelbrechung, geringe Wasseraufnahme und hohe Temperaturstabilität. Abgesehen von durch ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) hergestellten Polyalkenameren gab es die ersten kommerziellen Anwendungen von Norbornenmonomeren in der EPDM-Kautschukherstellung und der Copolymerisation von Ethylen und Tetracyclododecen (APEL, Mitsui Chemicals) mit Vanadiumkatalysatoren.^[217,218] Später wurden Metallocenkatalysatoren für die Copolymerisation von cyclischen Olefinen entwickelt. Topas Cycloolefincopolymeren (COCs) wurden ge-

meinsam von Mitsui und Hoechst unter Verwendung von Metallocentechnologie entwickelt. Heute werden diese Materialien von Topas Advanced Polymers, einem Joint Venture von Daicel und Polyplastics, vertrieben.^[219] Diese Polymere enthalten eine große Menge an Norbornen, bis zu >50 Gew.-%, und ihre Eigenschaften reflektieren die Starrheit der vom Norbornen gebildeten, nicht kristallisierenden, bicyclischen Wiederholeinheiten: Sie haben eine hohe Glasübergangstemperatur, typischerweise bis zu 200 °C, und sie sind amorph und transparent.

Elektrophile kationische Palladiumkomplexe (z.B. $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4][\text{BF}_4]_2$) wurden schon frühzeitig für die Vinyladditionspolymerisation von Norbornenmonomeren untersucht,^[220] und auch viele andere Metallkomplexe katalysieren diese Reaktion.^[221] Goodall und Mitarbeiter bei B. F. Goodrich untersuchten die Insertionspolymerisation von Norbornen mit kationischen Nickel- und Palladiumkomplexen, die keine über Heteroatome koordinierenden Liganden aufweisen (Abbildung 29).^[217] Diese sehr reaktiven Komplexe, die nur Olefin- und Allylliganden tragen, wurden ausgiebig von Wilke und Mitarbeitern untersucht und werden als „nacktes“ Nickel bezeichnet.^[222] Diese Komplexe wurden außerdem in der Polymerisation von Butadien untersucht.^[223]

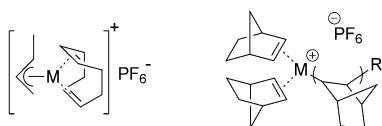


Abbildung 29. Struktur der nackten Nickel- und Palladiumkatalysatoren und vorgeschlagene aktive Spezies bei der Insertionspolymerisation von Norbornen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$).

Die Komplexe können durch die oxidative Addition von Allyl- oder Crotylhalogeniden an Metall(0)-Vorstufen hergestellt werden. Die daraus resultierenden, Halogenid-verbrückten Dimere werden anschließend mit Halogenid-abstrahierenden Reagentien wie Silber- oder Thalliumsalzen nicht koordinierender Anionen umgesetzt, um die kationischen Komplexe zu bilden.

Der Nickelkomplex ist ein sehr aktiver Katalysator für die Norbornenhomopolymerisation, die in 1,2-Dichlorethanlösung innerhalb von Sekunden oder wenigen Minuten zu einem hohen Umsatz und hohen Molekulargewichten führt. Die gebildeten Polynorbornene sind bei Raumtemperatur in Kohlenwasserstoffen löslich, sogar bei Molekulargewichten $> 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, was auf eine stereoirreguläre Struktur schließen lässt, die ^{13}C -NMR-spektroskopisch auch bestätigt werden konnte. Die entsprechenden Palladiumkatalysatoren sind deutlich weniger aktiv, und das erzeugte Polymer ist unlöslich; ausschließlich niedermolekulare Fraktionen können in heißem *ortho*-Dichlorbenzol gelöst werden. ^{13}C -NMR-Spektren deuten auf eine stereoregulärere Struktur des mit Palladium gebildeten Polynorbornens gegenüber dem mit Nickel erhaltenen Polymer hin.^[217]

Auch wenn die katalytische Aktivität dieser nackten Übergangsmetallkomplexe extrem hoch ist, kann die Initiie-

rung relativ langsam sein.^[217] NMR-spektroskopische Studien an verwandten Nickelkomplexen durch Brookhart und Mitarbeiter lassen darauf schließen, dass das erste Norborneninsertionsprodukt (Abbildung 30) recht unreaktiv ist, was zu einer langsamen Initiierung der Polymerisationsreaktion führt.^[224]

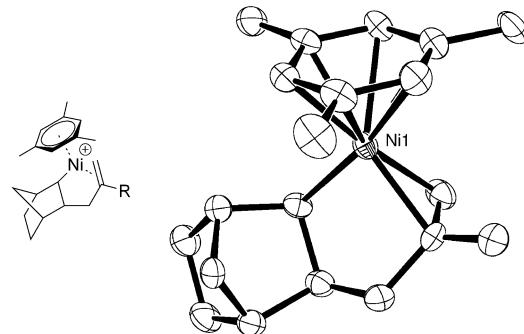


Abbildung 30. Erstes Insertionsprodukt der mit nacktem Nickel katalysierten Norbornenpolymerisation.^[224]

Die Copolymerisation von Norbornen mit Ethylen oder 1-Olefinen ist mit diesen Katalysatoren nicht möglich, da auf den 1-Olefineinbau eine schnelle β -Hydrideliminierung folgt. Diese Kettenübertragungsreaktion ist bei der Norbornenhomopolymerisation sehr unwahrscheinlich. Diese Neigung zur Kettenübertragung nach einer 1-Olefinsinsertion kann zur Molekulargewichtskontrolle bei der Ni^{II} -katalysierten Synthese von Polynorbornenen verwendet werden, indem eine kleine Menge eines 1-Olefins wie 1-Decen als Kettenübertragungsreagens eingesetzt wird. Im Fall des Palladiumsystems wird so gut wie kein Einfluss beobachtet, höchstwahrscheinlich weil die Insertion eines 1-Olefins nicht mit dem Norborneneinbau konkurriert kann.^[217]

Die ataktischen Norbornenhomopolymere haben eine Glasübergangstemperatur von 370 bis 390 °C, was eine Verarbeitung aus der Schmelze erschwert. Formteile aus diesen Polymeren können durch Reaktionsspritzguss hergestellt werden, wobei die Polymerisation in der Gussform abläuft und so direkt das Formteil gebildet wird.^[225] Eine Verarbeitung aus der Schmelze kann durch die Einstellung der Glasübergangstemperatur über die Copolymerisation von 5-Alkylnorbornenen ermöglicht werden.^[217]

Außer den oben genannten Einkomponentenkatalysatoren wurden auch einfacher zugängliche In-situ-Katalysator-systeme untersucht. Eine Kombination aus $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2/\text{HSbF}_6/\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ ($\text{R} = 2\text{-Ethylhexyl}$; $\text{Ni/Sb/B/Al} = 1:1:9:10$) führte zu einem In-situ-Katalysator, der eine ähnliche Aktivität wie der nackte Einkomponentennickelkatalysator aufweist.^[217] Die Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in den In-situ-Katalysatorsystemen führte zur Übertragung von C_6F_5 -Gruppen auf das Metallzentrum. Es wird angenommen, dass der gebildete Komplex, $[(\eta^6\text{-Tolyl})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ^[226] (Abbildung 31), Norbornen durch die Insertion in eine Ni-Aryl- σ -Bindung polymerisiert, während die andere C_6F_5 -Gruppe an das Metallzentrum gebunden bleibt. Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde eine gänzlich andere Mikrostruktur als für

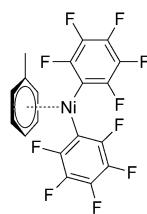


Abbildung 31. Struktur von $[(\eta^6\text{-Tolyl})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.

lich, da die gebildete $[\text{NiH}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ -Spezies eine reduktive Eliminierung zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und Ni^0 eingeht.^[217, 227]

Die Zugabe von Phosphinen wie PCy_3 oder $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ zu den Palladiumkatalysatoren steigerte die Polymerisationsaktivität deutlich; mehr als 10^5 Mol Norbornen können so pro Mol Palladium umgesetzt werden. Des Weiteren erhöhte sich die Temperaturstabilität auf 60–100°C gegenüber 20–30°C bei den nackten Katalysatorsystemen. Diese Katalysatoren zeigen eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und können sogar in wässrigen Systemen eingesetzt werden.^[217, 228–230]

Durch Insertionspolymerisation hergestellte Polynorbornene wurden von B. F. Goodrich kommerzialisiert und sind inzwischen von Promerus LLC, einer Tochtergesellschaft von Sumitomo Bakelite, erhältlich. Diese amorphen, transparenten Polynorbornenderivate mit hohen Glasübergangstemperaturen werden als Verkapselungsmaterialien für elektronische Bauteile (Avatrel), als Photoresists und für andere Anwendungen verkauft.^[217]

14. Zusammenfassung

Wie die großtechnischen katalytischen Synthesen kleiner Moleküle wird auch die Olefinpolymerisation von der heterogenen Katalyse dominiert, wenn auch aus anderen Gründen: Moderne Ziegler-Heterogenkatalysatoren sind nicht nur äußerst aktiv und stereoselektiv, sondern sie kontrollieren auch die Morphologie des Produkts. Dennoch haben Single-Site-Polymerisationskatalysatoren und besonders die hier besprochenen Post-Metallocenkatalysatoren beträchtliche industrielle Anwendungen gefunden. In Bezug auf den Maßstab können sich einige dieser Anwendungen mit den großen homogenkatalytischen Verfahren für die Synthese kleiner Moleküle messen.

Die Heterogenisierung von Single-Site-Katalysatoren auf Trägermaterialien ist häufig mit Kompromissen hinsichtlich der Aktivität und Selektivität verbunden, wie auch schon früher bei Metallocen-katalysierten Polymerisationen beobachtet wurde. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass auf Trägermaterialien immobilisierte Post-Metallocenkatalysatoren dennoch die strengen Anforderungen industrieller Verfahren erfüllen können, wie das Beispiel von Zirconium- und Eisenkomplexen für die Herstellung von bimodalem Polyethylen zeigt. Ein großer Anteil der industriellen Anwendungen der Post-Metallocenpolymerisationskatalyse erfolgt allerdings in Lösungsverfahren. In etlichen

fallsen werden diese bei hohen Temperaturen von $\geq 140^\circ\text{C}$ durchgeführt, um die Produkte im Reaktionsmedium gelöst zu halten und die Viskosität der Reaktionsmischung zu verringern. Dies erfordert ausreichend temperaturstabile Katalysatoren. Viele der besprochenen Katalysatorsysteme zeigen, wie dies durch geeignete Koordinationsumgebungen der Liganden erreicht werden kann.

Die hier besprochenen katalytischen Polymerisationen veranschaulichen auch, wie eine geeignete Nichtmetallocenstruktur zu vorteilhaften Polymermikrostrukturen führen kann, z.B. durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Comonomere. Die Möglichkeit, die katalytischen Eigenschaften verschiedener Metallzentren durch ihre definierten Ligandenumgebungen einzustellen, wird durch die Chain-Shutting-Polymerisation demonstriert. Dieses elegante Konzept führt von einfachen olefinischen Monomeren zu ansonsten unzugänglichen Blockcopolymermikrostrukturen und erweitert dadurch das Anwendungsgebiet für Polyolefine. Beachtenswert ist, dass stereoreguläre Polymerisationen und besonders die „enantiomeric site control“ keine große Rolle spielen, was die praktische Verwendung von Post-Metallocenkatalysatoren angeht.

Post-Metallocene bieten im Bereich der Polymerisationskatalyse eine vielseitige und faszinierende Koordinationschemie, einzigartige mechanistische Eigenschaften und neue Polymermikrostrukturen. Über diese grundlegenden Aspekte hinaus ist es bemerkenswert, dass diese Chemie in vielen Fällen auch praktische Anwendung findet, trotz der vielen schwierigen und oft unerwarteten, scheinbar vielleicht trivialen Hürden, die genommen werden müssen, um die Grundlagenforschung zu industriellen Verfahren und kommerziell erfolgreichen Materialien umzusetzen.

M.C.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung seiner Doktorarbeit.

Eingegangen am 24. Januar 2014
Online veröffentlicht am 21. August 2014

- [1] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507–508.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [3] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.
- [4] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316.
- [5] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204.
- [6] K. P. Bryliakov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 253–277.
- [7] Polyolefins Planning Service: Executive Report, Global Commercial Analysis 2009; ChemSystems, April 2010.
- [8] A. H. Tullo, *Chem. Eng. News* **2010**, *88*(42), 10–16.
- [9] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [10] F. Rix (Exxon), WO 0130785, **2001**.
- [11] R. K. Rosen, D. D. Vanderlende (Dow), WO 9735893, **1997**.
- [12] J. F. Walzer Jr., (Exxon), US 5643847, **1997**.

- [13] E. M. Carnahan, M. J. Carney, D. R. Neithamer, P. N. Nickias, K.-Y. Shih, L. Spencer (Dow Chemical Co., W. R. Grace), WO 9719959, **1997**.
- [14] L. Luo, X. Wu, S. P. Diefenbach (Albemarle), WO 2008076632, **2008**.
- [15] Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625–1627.
- [16] N. Millot, S. Soignier, C. C. Santini, A. Baudouin, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9361–9370.
- [17] N. Popoff, R. M. Gauvin, A. De Mallmann, M. Taoufik, *Organometallics* **2012**, *31*, 4763–4768.
- [18] J. Klosin, G. R. Roof, E. Y.-X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 4684–4686.
- [19] J. Klosin (Dow Chemical Co.), WO 2000011006, **2000**.
- [20] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 149–152.
- [21] D. E. Babushkin, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12869–12873.
- [22] P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15005–15018.
- [23] S. A. Sangokoya, S. P. Diefenbach, C. Daly, L. S. Simeral (Albemarle), WO 2007005400, **2007**.
- [24] L. Luo, S. A. Sangokoya, X. Wu, S. P. Diefenbach, B. Kneale (Albemarle), WO 2009029857, **2009**.
- [25] L. Luo, X. Wu, S. P. Diefenbach (Albemarle), WO 2012122332, **2012**.
- [26] V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, N. Friederichs, S. Ronca, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402–12403.
- [27] V. C. Williams, C. Dai, Z. Li, S. Collins, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3922–3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3695–3698.
- [28] R. Sugimoto, T. Iwatani, K. Takeuchi (Mitsui), JP 06136053, **1992**.
- [29] R. A. Stapleton, B. R. Galan, S. Collins, R. S. Simons, J. C. Garrison, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9246–9247.
- [30] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 8555–8561.
- [31] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [32] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.
- [33] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867–869.
- [34] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649–1651.
- [35] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co., USA), EP 0 416 815 A2, **1991**.
- [36] a) J. A. M. Canich (Exxon Chemical, Inc., USA), US 5 026 798, **1991**; b) J. A. M. Canich (Exxon Chemical, Inc., USA), EP 0 420 436 A1, **1991**; c) J. A. M. Canich, G. F. Licciardi (Exxon Chemical, Inc., USA), US 5 057 475, **1991**.
- [37] J. C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 277–284.
- [38] a) G. A. Luijstra, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1470–1471; b) F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245–248.
- [39] D. D. Devore (Dow Chemical Co., USA), EP 0 514 828 A1, **1992**.
- [40] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411–4423.
- [41] a) J. C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 11–20; b) R. E. LaPointe, J. C. Stevens, P. N. Nickias, M. H. McAdon (Dow Chemical, USA), EP 0 520 732 B1, **1992**.
- [42] a) J. Klosin, W. J. Kruper, Jr., P. N. Nickias, G. R. Roof, P. De Waele, K. A. Abboud, *Organometallics* **2001**, *20*, 2663–2665; b) J. Klosin, W. J. Kruper, Jr., P. N. Nickias, J. T. Patton, D. R. Wilson (Dow Chemical, USA), EP 0 923 589 B1, **1997**.
- [43] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716–16717.
- [44] L. J. Irwin, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9972–9973.
- [45] a) BP/Dow. Technology co-operation for licensing metallocenes in gas phase process. Presseerklärung vom 5. Aug. 1996; b) *BP Frontiers Magazine*, September **2001**, 17–20; c) INEOS Eltex PF Produktbroschüre; d) INEOS Eltex TUB 220-RT Produktbroschüre.
- [46] DuPont Dow Elastomers. DuPont plans EPDM output. Presseerklärung vom 24. Aug. 1998.
- [47] a) S. L. Martin, L. C. Cady, D. P. Denton, D. L. Ramage, *ACS Rubber Division Technical Papers* **2002**, 262–278; b) M. S. Edmondson, *Rubber World*, November **2008**.
- [48] Dow. Dow closings to include EPDM plant. Presseerklärung vom 10. Dez. 2008.
- [49] P. S. Chum, K. W. Swogger, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 797–819.
- [50] P. S. Chum, W. J. Kruper, M. J. Guest, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1759–1767.
- [51] K. Soga, T. Uozumi, S. Nakamura, T. Toneri, T. Teranishi, T. Sano, T. Arai, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4237–4251.
- [52] W.-J. Wang, D. Yan, S. Zhu, A. E. Hamielec, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8677–8683.
- [53] T. K. Woo, P. M. Margl, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *Organometallics* **1997**, *16*, 3454–3468.
- [54] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112–5114.
- [55] M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450–2485.
- [56] H. Li, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15295–15302.
- [57] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725–12741.
- [58] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1071–1083.
- [59] D. J. Arriola, M. Bokota, R. E. Campbell, Jr., J. Klosin, R. E. LaPointe, O. D. Redwine, R. B. Shankar, F. J. Timmers, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7065–7076.
- [60] a) N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542–6543; b) N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246–2261.
- [61] Dow. ESI production ends: Dow rethinks uses. Presseerklärung vom 12. Juli 2002.
- [62] G.-J. M. Gruter in *Metallocene Technology: a one-day seminar*; Rapra Technology Limited, **1997**, Paper 3.
- [63] a) J. A. M. van Beek, G. H. J. van Doremael, G. J. M. Gruter, H. J. Arts, G. H. M. R. Eggels (DSM), WO 96/13529, **1996**; b) G. J. M. Gruter, M. Kranenburg, M. Herklotz (DSM), EP 0 919 571 A1, **1997**.
- [64] R. E. v. H. Spence, X. Gao, L. Koch, S. J. Brown, D. G. Harrison (Nova Chemicals), US 6 124 487, **1998**.
- [65] H. Katayama, M. Nabika, A. Imai, A. Miyashita, T. Watanabe, H. Johohji, Y. Oda, H. Hanaoka (Sumitomo Chemical Company), EP 0 842 939 B1, **1996**.
- [66] M. Nabika, H. Katayama, T. Watanabe, H. Kawamura-Kuriyoshi, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **2009**, *28*, 3785–3792.
- [67] T. Senda, H. Hanaoka, T. Hino, Y. Oda, H. Tsurugi, K. Mashima, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8006–8009.
- [68] T. Senda, H. Hanaoka, Y. Okado, Y. Oda, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 6915–6926.
- [69] T. Senda, H. Hanaoka, S. Nakahara, Y. Oda, H. Tsurugi, K. Mashima, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2299–2306.
- [70] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1984**, *3*, 977–983.

- [71] a) S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 159–166; b) T. Rübenstahl, F. Weller, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 953–958.
- [72] D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2548–2560.
- [73] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116–1118.
- [74] a) K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103–169; b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19–65.
- [75] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [76] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937–1947.
- [77] D. W. Stephan, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 105–116.
- [78] a) J. E. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3406–3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3263–3266; b) J. E. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, E. Urbanska, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1175–1182.
- [79] D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046–2048.
- [80] F. Guérin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2994–3000.
- [81] J. E. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11486–11494.
- [82] C. Baar, S. Brown, P. Zoricak, *Commercial Development of Single-Site Catalyst Technologies for Polyethylene Production*, **2005**, Präsentation der Nova Chemicals Corporation.
- [83] a) N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4424–4433; b) E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562–1569.
- [84] N. L. S. Yue, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2303–2308.
- [85] E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968–3974.
- [86] E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1304–1313.
- [87] C. Beddie, E. Hollink, P. Wei, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240–5251.
- [88] J. McMeeking, X. Gao, R. E. v. H. Spence, S. J. Brown, D. Jeremic (Nova Chemicals), WO 99/14250, **1999**.
- [89] M. J. Ferreira, A. M. Martins, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 118–132.
- [90] A. R. Dias, M. T. Duarte, A. C. Fernandes, S. Fernandes, M. M. Marques, A. M. Martins, J. F. da Silva, S. S. Rodrigues, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 203–213.
- [91] K. Nomura, K. Fujita, M. Fujiki, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 133–144.
- [92] K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7666–7682.
- [93] H. Zhang, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9364–9365.
- [94] a) DSM Elastomers. DSM continues to invest in innovative growth in performance materials cluster. Presseerklärung vom 27. März 2007; b) A. Leblanc, M. A. Zuideveld, V. Quiroga, E. Ijpeij, E. Arts, G. van Doremale, 3rd Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, **2010**, P43; c) V. Quiroga, A. Leblanc, M. A. Zuideveld, E. Ijpeij, E. Arts, G. van Doremale, 3rd Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, **2010**, P62; d) M. A. Zuideveld, B. Coussens, E. Ijpeij, E. Arts, A. Leblanc, V. Quiroga, G. van Doremale, 3rd Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, **2010**, P92.
- [95] E. G. Ijpeij, B. Coussens, M. A. Zuideveld, G. H. J. van Doremale, P. Mountford, M. Lutz, A. L. Spek, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3339–3341.
- [96] a) E. G. Ijpeij, P. J. H. Windmuller, H. J. Arts, F. van der Burgt, G. H. J. van Doremale, M. A. Zuideveld (DSM), WO 2005/090418 A1, **2005**; b) P. J. H. Windmuller, G. H. J. van Doremale (DSM), WO 2005/005496 A2, **2005**; c) E. G. Ijpeij, M. A. Zuideveld, H. J. Arts, F. van der Burgt, G. H. J. van Doremale (DSM), WO 2007/031295 A1, **2007**.
- [97] a) W. P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2002**, 608–609; b) W. P. Kretschmer (Stichting Dutch Polymer Institute), EP 1 373 332 B1, **2002**.
- [98] G. H. J. van Doremale, M. A. Zuideveld, A. Leblanc, V. F. Quiroga Norambuena (DSM), EP 2 319 874 A1, **2009**.
- [99] M. Dees, M. van Duin, C. Twigg, H. Dikland, *Rubber World* **2009**, *240*, 13–24.
- [100] a) Lanxess. LANXESS to acquire DSM Elastomers. Presseerklärung vom 14. Dez. 2010; b) Lanxess. LANXESS completes acquisition of DSM Elastomers. Presseerklärung vom 3. Mai 2011.
- [101] Lanxess. LANXESS successfully completes conversion to ACE technology at Geleen EPDM site. Presseerklärung vom 1. Juli 2013.
- [102] Lanxess. LANXESS to build world's largest EPDM plant in China. Presseerklärung vom 5. Sept. 2012.
- [103] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5241–5243.
- [104] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008–10009.
- [105] L.-C. Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5797–5798.
- [106] a) R. R. Schrock, A. L. Casado, J. T. Goodman, L.-C. Liang, P. J. Bonitatebus, Jr., W. M. Davis, *Organometallics* **2000**, *19*, 5325–5341; b) R. R. Schrock, P. J. Bonitatebus, Jr., Y. Schrödi, *Organometallics* **2001**, *20*, 1056–1058; c) Y. Schrödi, R. R. Schrock, P. J. Bonitatebus, Jr., *Organometallics* **2001**, *20*, 3560–3573.
- [107] D. H. McConville, R. R. Schrock (Univation Technologies, Massachusetts Institute of Technology), WO 00/69922, **2000**.
- [108] H.-T. Liu, C. R. Mure (Univation Technologies), WO 2010/008964 A1, **2010**.
- [109] a) D. H. McConville, D. R. Loveday, M. W. Holtcamp, J. F. Szul, K. A. Erickson, S. Mawson, T. H. Kwack, F. J. Karol, D. J. Schreck, M. G. Goode, P. T. Daniell, M. G. McKee, C. C. Williams (Univation Technologies), WO 01/30861 A1, **2001**; b) T. H. Kwack (Univation Technologies), US 2006/0036041 A1, **2006**.
- [110] I. Burdett, *Hydrocarbon Eng.* **2008**, *13*(6), 67–76.
- [111] S.-C. Kao, F. C. Rix, D. Li, C. J. Harlan, P. A. Khokhani (Univation Technologies), WO 2010/132811 A1, **2010**.
- [112] a) R. E. Murray (Union Carbide), US 6 096 676, **2000**; b) R. E. Murray (Univation Technologies), WO 03/051935 A1, **2003**; c) R. E. Murray, A. M. Harrison (Univation Technologies), US 7 199 255 B2, **2007**.
- [113] P. De Waele, B. A. Jazdzewski, J. Klosin, R. E. Murray, C. N. Theriault, P. C. Vosejpk, J. L. Petersen, *Organometallics* **2007**, *26*, 3896–3899.
- [114] H. Tsurugi, R. Ohnishi, H. Kaneko, T. K. Panda, K. Mashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 680–687.
- [115] R. D. J. Froese, B. A. Jazdzewski, J. Klosin, R. L. Kuhlman, C. N. Theriault, D. M. Welsh, K. A. Abboud, *Organometallics* **2011**, *30*, 251–262.
- [116] a) R. Figueroa, R. D. Froese, Y. He, J. Klosin, C. N. Theriault, K. A. Abboud, *Organometallics* **2011**, *30*, 1695–1709; b) P. P. Fontaine, R. Figueroa, S. D. McCann, D. Mort, J. Klosin, *Organometallics* **2013**, *32*, 2963–2972.
- [117] T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. K. Leclerc, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, H. Turner, R. K. Rosen, J. C. Stevens, F. Alfano, V. Busico, R.

- Cipullo, G. Talarico, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3356–3361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3278–3283.
- [118] T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. Leclerc, C. Lund, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, U. Tracht, H. Turner, J. Zhang, T. Uno, R. K. Rosen, J. C. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4306–4317.
- [119] G. J. Domski, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3510–3513.
- [120] R. D. J. Froese, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7831–7840.
- [121] C. Zuccaccia, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, R. D. J. Froese, P. C. Vosejpk, P. D. Hustad, A. Macchioni, *Organometallics* **2009**, *28*, 5445–5458.
- [122] C. Zuccaccia, A. Macchioni, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, F. Alfano, H. W. Boone, K. A. Frazier, P. D. Hustad, J. C. Stevens, P. C. Vosejpk, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10354–10368.
- [123] V. Busico, R. Cipullo, R. Pellecchia, L. Rongo, G. Talarico, A. Macchioni, C. Zuccaccia, R. D. J. Froese, P. D. Hustad, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4369–4373.
- [124] <http://www.dow.com/elastomers/products/versify.htm>, abgerufen am 18. Juli 2014.
- [125] P. G. Cozzi, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4994–4996.
- [126] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363–2449.
- [127] T. Fujita, Y. Thoi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui (Mitsui Chemicals), EP 0 874 005 B1, **1997**.
- [128] S. Matsui, T. Fujita, *Catal. Today* **2001**, *66*, 63–73.
- [129] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477–493.
- [130] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847–6856.
- [131] a) J. Saito, M. Mitani, J.-i. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S.-i. Ishii, S.-i. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3002–3004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2918–2920; b) M. Mitani, J.-i. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S.-i. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3327–3336.
- [132] a) J. Tian, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3772–3775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3626–3629; b) J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5134–5135.
- [133] a) E. Talsi, K. P. Bryliakov, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 914–922; b) A. Iwashita, M. C. W. Chan, H. Makio, T. Fujita, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 599–610.
- [134] G. Talarico, V. Busico, L. Cavallo, *Organometallics* **2004**, *23*, 5989–5993.
- [135] S.-M. Yu, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13204–13205.
- [136] a) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, H. M. Möller, M. C. Baier, S. Mecking, *Organometallics* **2010**, *29*, 4428–4430; b) H. M. Möller, M. C. Baier, S. Mecking, E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 848–856.
- [137] A. Sakuma, M.-S. Weiser, T. Fujita, *Polym. J.* **2007**, *39*, 193–207.
- [138] G. Milano, L. Cavallo, G. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13368–13369.
- [139] P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 231–241.
- [140] A. V. Prasad, H. Makio, J. Saito, M. Onda, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 250–251.
- [141] H. Makio, T. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 52–66.
- [142] J. B. Edson, Z. Wang, E. J. Kramer, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4968–4977.
- [143] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706–10707.
- [144] A. Cohen, J. Kopilov, M. Lamberti, V. Venditto, M. Kol, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1689–1691.
- [145] K. Press, A. Cohen, I. Goldberg, V. Venditto, M. Mazzeo, M. Kol, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3591–3594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3529–3532.
- [146] J. Saito, M. Mitani, S. Matsui, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1333–1336.
- [147] J. Saito, Y. Suzuki, H. Makio, H. Tanaka, M. Onda, T. Fujita, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4023–4031.
- [148] W.-Q. Hu, X.-L. Sun, C. Wang, Y. Gao, Y. Tang, L.-P. Shi, W. Xia, J. Sun, H.-L. Dai, X.-Q. Li, X.-L. Yao, X.-R. Wang, *Organometallics* **2004**, *23*, 1684–1688.
- [149] X.-H. Yang, C.-R. Liu, C. Wang, X.-L. Sun, Y.-H. Guo, X.-K. Wang, Z. Wang, Z. Xie, Y. Tang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8243–8246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8099–8102.
- [150] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347–1376.
- [151] Y. Nakayama, J. Saito, H. Bando, T. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7546–7556.
- [152] H. Makio, T. Ochiai, J.-i. Mohri, K. Takeda, T. Shimazaki, Y. Usui, S. Matsuura, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8177–8180.
- [153] H. Makio, T. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1532–1544.
- [154] Mitsui will use the PI catalyst production HDPE. Nachrichtenartikel auf <http://ourchemical.com> vom 18. Okt. 2011. Abgerufen am 24. Juli 2013.
- [155] S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. M. Peters, R. Graf, Y. Yao, H. W. Spiess, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 635–641.
- [156] S. E. Rastogi, K. Garkhail, R. Duchateau, G. J. M. Gruter, D. R. Lippits (Stichting Dutch Polymer Institute), US 7 671 159 B2, **2010**.
- [157] S. Rastogi, Y. Yao, S. Ronca, J. Bos, J. van der Eem, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5558–5568.
- [158] Y. Suzuki, S. Kinoshita, A. Shibahara, S. Ishii, K. Kawamura, Y. Inoue, T. Fujita, *Organometallics* **2010**, *29*, 2394–2396.
- [159] A. Sattler, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2013**, *32*, 6899–6902.
- [160] I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, J. Ma, K.-Q. Zhao, V. A. Zakharov, K. P. Bryliakov, C. Redshaw, E. P. Talsi, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1431–1439.
- [161] a) The *Catalyst Review* **2011**, *24*(4), 6; b) Mitsui Chemicals. Mitsui Chemicals to Develop a Highly Active Catalyst for 1-Hexene Production. Presseerklärung vom 23. Juni 2008; c) Mitsui Chemicals. Mitsui Chemicals to Strengthen Added-Value Ethylene Derivative Products of Ichihara Works. Presseerklärung vom 30. Jan. 2009.
- [162] a) D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719; b) P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, D. J. Arriola, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7061–7064; c) P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, D. J. Arriola, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4081–4089; d) T. T. Wenzel, D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, *Topics in Organometallic Chemistry*, Bd. 26 (Hrsg.: Z. Guan), Springer, Berlin/Heidelberg, **2009**, S. 65–104.
- [163] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, Y. W. Cheung, D. D. Devore, D. D. Graf, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, C. Li Pi Shan, B. C. Poon, G. R. Roof, J. C. Stevens, P. J. Stirn, T. T. Wenzel (Dow Global Technologies), WO 2005/090427 A2, **2005**.
- [164] Mitsui Chemicals. Joint Research Agreement with the Dow Chemical Company. Presseerklärung vom 21. Juni 2006.
- [165] Dow. Dow Introduces Breakthrough Technology for Effectively Combining PE and PP. Presseerklärung vom 17. Okt. 2013.
- [166] a) T. T. Wenzel, T. P. Clark, D. R. Wilson, S. B. Klamo, D. J. Arriola, C. N. Theriault, R. D. Froese (Dow Global Technologies), WO 2012/061706 A1, **2012**; b) T. P. Clark, N. E. Kamber,

- S. B. Klamo, P. D. Hustad, D. R. Wilson (Dow Chemical, USA), US 2011/0028657 A1, **2011**.
- [167] R. L. Kuhlman, J. Klosin, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7903–7904.
- [168] a) R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773; b) L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2500–2508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464–2472; c) J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793–800.
- [169] J. Wei, W. Zhang, R. Wickham, L. R. Sita, *Polym. Prepr.* **2011**, *52*(1), 225–226.
- [170] J. Wei, W. Zhang, R. Wickham, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9326–9330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9140–9144.
- [171] J. Wei, W. Zhang, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1812–1816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1768–1772.
- [172] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415.
- [173] V. M. Möhring, G. Fink, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 982–984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1001–1003.
- [174] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059–2062.
- [175] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268; b) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888–899.
- [176] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320–2334.
- [177] a) L. Johnson, A. Bennett, K. Dobbs, E. Hauptman, A. Ionkin, S. Ittel, E. McCord, S. McLain, C. Radzewich, Z. Yin, L. Wang, Y. Wang, M. Brookhart, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2002**, *86*, 319; b) L. Wang, E. Hauptman, L. K. Johnson, W. J. Marshall, E. F. McCord, Y. Wang, S. D. Ittel, C. E. Radzewich, K. Kunitsky, A. S. Ionkin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2002**, *86*, 322; c) L. Johnson, L. Wang, S. McLain, A. Bennett, K. Dobbs, E. Hauptman, A. Ionkin, S. Ittel, K. Kunitsky, W. Marshall, E. McCord, C. Radzewich, A. Rinehart, K. J. Sweetman, Y. Wang, Z. Yin, M. Brookhart, *ACS Symp. Ser.* **2003**, *857*, 131–142.
- [178] a) L. S. Moody, P. B. MacKenzie, C. M. Killian, G. G. Lavoie, J. A. Ponasiak, Jr., A. G. M. Barrett, T. W. Smith, J. C. Pearson, (Eastman Chemical), WO 00/50470, **2000**; b) L. S. Moody, P. B. MacKenzie, C. M. Killian, G. G. Lavoie, J. A. Ponasiak, Jr., T. W. Smith, J. C. Pearson, A. G. M. Barrett (Eastman Chemical), US 6 946 532, **2005**.
- [179] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321–2330.
- [180] M. A. Zuiderveld, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 887–891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 869–873.
- [181] D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182–9191.
- [182] D. H. Camacho, E. V. Salo, J. W. Ziller, Z. Guan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1857–1861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1821–1825.
- [183] S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 139–143.
- [184] L. C. Simon, H. Patel, J. B. P. Soares, R. F. de Souza, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3237–3247.
- [185] J. R. Severn, J. C. Chadwick, V. V. A. Castelli, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6258–6259.
- [186] R. Huang, C. E. Koning, J. C. Chadwick, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3021–3029.
- [187] H. S. Schrekker, V. Kotov, P. Preishuber-Pflugl, P. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6341–6354.
- [188] A. Dorcier, N. Merle, M. Taoufik, F. Bayard, C. Lucas, A. de Mallmann, J. M. Basset, *Organometallics* **2009**, *28*, 2173–2178.
- [189] M. M. Wegner, A. K. Ott, B. Rieger, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3624–3633.
- [190] M. Brookhart, B. L. Small, 9th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry, Göttingen, 20.–25. Juli 1997, Poster 447.
- [191] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- [192] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.
- [193] A. M. A. Bennett (DuPont), WO 98/27124, **1998**.
- [194] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömbärg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740.
- [195] S. K. Moore, *Chem. Week* **2000**, Feb. 16, 21.
- [196] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144.
- [197] a) S. Mecking (Targor GmbH), US 6 262 196 B1, **2001**; b) S. Mecking (Basell Polyolefine GmbH), EP 963 385 B1, **2004**; c) S. Mecking (Basell Polypropylen GmbH), US 6 384 144 B1, **2002**.
- [198] a) S. Mihan, F. Fantinel (Basell Polyolefine GmbH), US 7 723 448 B2, **2010**; b) S. Mihan, R. Karer, H. Schmitz, D. Lilge (Basell Polyolefine GmbH), US 8 003 740 B2, **2011**.
- [199] A. Kurek, S. Mark, M. Enders, M. O. Kristen, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1359–1363.
- [200] a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710; b) G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makromol. Chem.* **1958**, *28*, 253–261.
- [201] N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464–2465.
- [202] *Syndiotactic Polystyrene* (Hrsg.: J. Schellenberg), Wiley, Hoboken, **2010**.
- [203] N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3356–3360.
- [204] C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, A. Zambelli, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 277–279.
- [205] N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 167–190.
- [206] W. Kaminsky, S. Lenk, V. Scholz, H. W. Roesky, A. Herzog, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7647–7650.
- [207] J. Schellenberg, N. Tomotsu, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1925–1982.
- [208] J. Schellenberg, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 688–718.
- [209] A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2115–2136.
- [210] T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1997**, *A34*, 1921–1927.
- [211] J. C. W. Chien, Z. Salajka, S. Dong, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3199–3203.
- [212] A. Zambelli, C. Pellecchia, A. Proto, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 373–382.
- [213] A. Grassi, S. Saccheo, A. Zambelli, F. Laschi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5588–5591.
- [214] J. Schellenberg, H.-J. Leder, *Adv. Polym. Technol.* **2006**, *25*, 141–151.
- [215] M. Malanga, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1869–1872.
- [216] N. Ishihara, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 553–562.
- [217] B. L. Goodall in *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*, (Hrsg.: B. Rieger, L. Saunders Baugh, S. Kacker, S. Striegler), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 101–154.
- [218] H. Kajiura, H. Oda, S. Minami (Mitsui), EP 0 156 464 B1, **1985**.
- [219] H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121–133.
- [220] a) C. Mehler, W. Risse, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 255–259; b) N. Seehof, C. Mehler, S. Breunig, W. Risse, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 219–228; c) A. Sen, T.-W. Lai,

- Organometallics* **1982**, *1*, 415–417; d) A. Sen, T.-W. Lai, R. R. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 567–588.
- [221] a) F. Blank, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 827–861; b) C. Janiak, P. G. Lassahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 479–493; c) C. Janiak, P. G. Lassahn, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *166*, 193–209.
- [222] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185–206.
- [223] R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke, P. Böhme, J. Langlotz, S. Wache, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 245–260.
- [224] M. D. Walter, R. A. Moorhouse, P. S. White, M. Brookhart, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 2560–2573.
- [225] A. Bell, L. F. Rhodes, B. L. Goodall, J. C. Fondran (B. F. Goodrich), US 6 350 832 B1, **2002**.
- [226] R. G. Gastinger, B. B. Anderson, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4959–4966.
- [227] D. A. Barnes, G. M. Benedikt, B. L. Goodall, S. S. Huang, H. A. Kalamarides, S. Lenhard, L. H. McIntosh, III, K. T. Selvy, R. A. Shick, L. F. Rhodes, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2623–2632.
- [228] A. D. Hennis, J. D. Polley, G. S. Long, A. Sen, D. Yandulov, J. Lipian, G. M. Benedikt, L. F. Rhodes, J. Huffman, *Organometallics* **2001**, *20*, 2802–2812.
- [229] J. Lipian, R. A. Mimna, J. C. Fondran, D. Yandulov, R. A. Shick, B. L. Goodall, L. F. Rhodes, J. C. Huffman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8969–8977.
- [230] M. Yamashita, I. Takamiya, K. Jin, K. Nozaki, *Organometallics* **2006**, *25*, 4588–4595.