

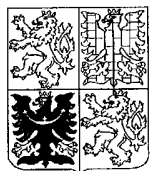
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 -981

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.09.1997 19.09.1997**
19.09.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/059572 1997/059573**
1997/059574

(33) Země priority: **US US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.10.2000**
(Věstník č. 10/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/19314**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/15534**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 F 5/06

C 08 F 4/602

C 08 F 10/00

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI,
US;

(72) Původce:

Carnahan Edmund M., Fresno, TX, US;
Chen Eugene Y., Midland, MI, US;
Jacobsen Grant B., Houston, TX, US;
Stevens James C., Richmond, TX, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Modifikovaný aluminoxanový aktivátor
katalyzátoru, katalytický systém a způsob
polymerace**

(57) Anotace:

Aktivátor katalyzátoru zvláště přizpůsobený pro použití při aktivaci komplexů kovů ze skupin 3 až 10 pro polymerizaci ethylenicky nenasycených polymerizovatelných monomerů, zejména olefinů, obsahující kompozici, tvořenou směsí Lewisovy kyseliny obsahující hliník, kde uvedená směs odpovídá vzorci: $[(-AlQ^1-O-)_z(AlAr^f-O-)_z](Ar^{fz'} Al_2Q^{16-z'})$, kde Q^1 je v každém výskytu nezávisle voleno z alkylových skupin s 1 až 20 atomy uhlíku; Ar^f je aromatická fluorovaná aromatická hydrokarbylová skupina s 6 až 30 atomy uhlíku; z je číslo od 1 do 50, výhodně od 1,5 do 40, výhodněji od 2 do 30, a skupina (AlQ^1-O-) je cyklickým nebo lineárním oligomerem s opakováním jednotek 3-30; z' je číslo od 1 do 50, výhodněji od 1,5 do 40, výhodněji od 2 do 30 a skupina $(AlAr^f-O-)$ je cyklickým nebo lineárním oligomerem s opakováním jednotek od 2 do 30; a z'' je číslo od 0 do 6 a skupina $(Ar^{fz'} Al_2Q^{16-z'})$ je buď tri(fluoroarylhlíník), trialkylhlíník nebo adukt tri(fluoroarylhlíník), s podstechiometrickým nebo nadstechiometrickým množstvím trialkylhlíníku.

CZ 2000 - 981 A3

120 00 Praha 2, Hájkova 2

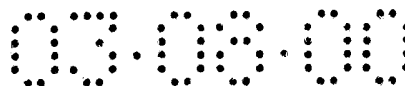
Modifikovaný aluminovanový aktivátor katalyzátoru, katalytický systém a způsob polymerace

Oblast techniky

Vynález se týká sloučenin, které jsou vhodné jako aktivační složky katalyzátoru. Konkrétně se předmětný vynález týká sloučenin, které jsou zvláště uzpůsobeny pro použití při polymerizaci nenasycených sloučenin, přičemž mají zvýšenou účinnost a výkonnost aktivace. Takové sloučeniny jsou zvláště výhodné pro použití v procesu polymerizace, kde se za polymerizačních podmínek spojují katalyzátor, aktivátor katalyzátoru a alespoň jeden polymerizovatelný monomer a vzniká polymerní produkt.

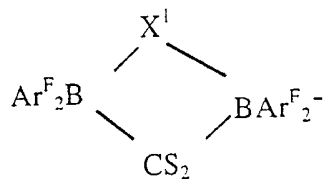
Dosavadní stav techniky

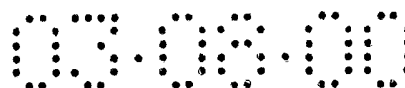
V tomto oboru je již z dřívějšího stavu techniky známa aktivace polymerizačních katalyzátorů typu Ziegler-Natta, zejména katalyzátorů, které obsahují komplexy kovů 3 až 10 skupiny obsahující delokalizované π -vázané ligandové skupiny pomocí aktivátoru. Obecně se v nepřítomnosti takových aktivačních sloučenin, rovněž označovaných jako kokatalyzátory, pozoruje malá nebo žádná polymerizační aktivita. Do skupiny vhodných aktivátorů patří třída aluminovanů nebo také alkylaluminovanů, které se obecně považují za oligomerní nebo polymerní alkylaluminovanysloučeniny, včetně cyklických oligomerů. Pro odborníka pracujícího v daném oboru je známo, že přesná chemická struktura jednotlivých molekul aluminovanů, včetně methylaluminovanu, se vzpírá úplné charakterizaci. V případě struktury methylaluminovanu se předpokládá, že je tvořena



lineárními řetězci, cyklickými kruhy, nebo polyhedrickými strukturami, kdy se tyto formy mohou v roztoku vzájemně měnit. Obecně takové sloučeniny obsahují v průměru asi 1,5 alkylové skupiny na atom hliníku a připravují se reakcí trialkylhlinitých sloučenin nebo směsi těchto sloučenin s vodou (viz publikace *Reddy a kol. Prog. Poly. Sci. 1995, 20, 309-367*). Výsledný produkt je ve skutečnosti směsí různých substituovaných sloučenin hliníku, včetně zejména trialkylhliníkových sloučenin. Množství těchto volných trialkylhliníkových sloučenin ve směsi obvykle kolísá od 1 do 50 % hmotnostních celkového produktu. Jako příklad aluminoxanů je možno uvést methylaluminoxan (MAO), vyráběný hydrolýzou trimethylhliníku, jakož i modifikovaný methylaluminoxan (MMAO) vyráběný hydrolýzou směsi trimethylhliníku a triisobutylhliníku. MMAO je výhodně lépe rozpustný v alifatických rozpouštědlech než MAO.

Jiným typem aktivační sloučeniny je sůl Bronstedovy kyseliny schopná přenášet proton za vzniku kationtového derivátu nebo jiného katalyticky aktivního derivátu těchto komplexů kovů ze skupiny 3 až 10. Výhodnými solemi Bronstedovy kyseliny jsou sloučeniny, které obsahují pár kation/anion, který je schopný dodat katalytickou aktivitu komplexům kovů ze skupiny 3 až 10. Ke vhodným aktivátorům patří fluorované arylborové anionty, nejvýhodněji tetrakis(pentafluorofenyl)borátový anion. Dalšími vhodnými anionty jsou stericky bráněné diborové anionty obecného vzorce:





ve kterém:

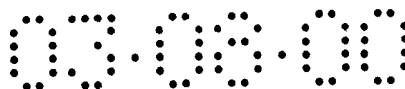
S znamená vodík, alkylovou skupinu, fluoralkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo fluorarylovou skupinu,

Ar^{F} je fluoroarylová skupina a

X^1 je buď vodík nebo halogenid, jak je uvedeno v patentu Spojených států amerických č. US-A-5 447 895.

Jako příklad výhodných aktivátorů s odděleným nábojem (pár kation/anion) je možno uvést protonované amoniové soli, sulfoniové soli nebo fosfoniové soli, schopné přenášet vodíkový ion, přičemž další podrobnosti jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. US-A-5 198 401, US-A-5 132 380, US-A-5 470 927 a US-A-5 153 157, jakož i oxidující soli, jako jsou například karboniové soli, ferroceniové soli a silyliové soli, které jsou například popsány v patentech Spojených států amerických č. US 5 350 723, 5 189 192 a 5 626 087.

K dalším vhodným aktivátorům pro výše uvedené komplexy kovů patří silné Lewisovy kyseliny, včetně (tris(perfluorfenyl)boranu a tris(perfluorbifenyl)boranu. Prvá sloučenina byla popsána v dřívějším stavu techniky pro výše uvedené konečné použití, viz například EP-A-520 732 a jiné materiály, zatímco druhá sloučenina je uvedena v publikaci *Marks a kol. J. Am. Chem. Soc. 118, 12451-12452 (1996)*. Další poznatky o předchozích aktivátorech je možné nalézt v publikaci *Chen a kol. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2582-2583*, *Jia a kol. Organometallics, 1997, 16, 842-857*, a *Coles a kol. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8126-8126*. Všechny předchozí aktivátory na bázi solí a Lewisovy kyseliny v praxi vycházejí ze sloučenin boru substituovaných perfluorfenylovou skupinou. I když množství takových aktivačních sloučenin při použití je dosti nízké, hodnoty



zbytkového boru a fluorovaného benzenu zůstávající v polymeru, mohou být zhoubné pro vlastnosti konečného polymeru, například v aplikacích vyžadujících vysoké dielektrické vlastnosti.

V patentu Spojených států amerických č. US 5 453 410 se uvádí aluminoxan, zejména methylaluminoxan, pro použití v kombinaci s kationtovými komplexy kovů s omezenou geometrií, zvláště v molárním poměru kovového komplexu k aluminoxanu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 50. Tato kombinace příznivě vedla ke zvýšení účinnosti polymerizace. Podobně v patentech Spojených států amerických č. US-A-5 527 929, US-A-5 616 664, US-A-5 470 993, US-A-5 556 928 a US-A-5 624 878 jsou uvedeny různé kombinace komplexů kovů s trispentafluorfenylborovým kokatalyzátorem a popřípadě aluminoxanem pro použití jako katalytické kompozice pro polymerizaci olefinů.

V evropském patentu EP-A-719,797 se popisuje použití dvou nebo více katalytických aktivátorů, konkrétně jedné nebo více hliníkových sloučenin, jako jsou například trialkylhliníkové sloučeniny nebo aluminoxany, společně se sloučeninou boru, jako je například trispentafluorfenylboran. Získaný polymerní produkt je zcela zřetelně bimodální, což naznačuje, že tyto katalytické aktivátory vzájemně nezreagovaly za vzniku jediného, vysoce aktivního aktivátoru lišícího se od některého z výchozích reakčních činidel.

Přes uspokojivou výkonnost předchozích aktivátorů katalyzátorů za různých podmínek polymerizace existuje stále potřeba nalezení lepšího kokatalyzátoru pro použití při aktivaci různých komplexů kovů za různých reakčních

podmínek. Zejména je žádoucí odstranit z takových aktivačních kompozic sloučeniny obsahující bor. Takové znečišťující sloučeniny obsahující bor vznikají primárně z výměny ligandu s aluminoxanem, přičemž mezi tyto sloučeniny je možno zařadit trialkylborové sloučeniny, které obsahují 1 až 4 atomy uhlíku v každé alkylové skupině, například trimethylbor, triisobutylbor nebo směsné produkty trialkylboru. Bylo by žádoucí vyvinout sloučeniny, které by se mohly používat při polymerizačních procesech prováděných v roztoku, v suspenzi, v plynné fázi nebo za vysokého tlaku a za podmínek homogenního nebo heterogenního procesu,



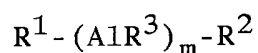
příčemž by měly by zlepšené aktivační vlastnosti, které chybějí takovýmto typům trialkylborových .

Z dosavadního stavu techniky je známo, že za určitých podmínek nastává výměnná reakce mezi trialkylhliníkovými sloučeninami a tris(perfluorfenyl)borem. Tento jev byl dříve popsán v patentu Spojených států amerických č. US-A-5 602 269.

Podstata vynálezu

Podle předmětného vynálezu se nyní navrhuje kompozice látek obsahující:

aluminoxanovou sloučeninu substituovanou fluorhydrokarbylovou skupinou odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém:

R^1 je nezávisle při každém svém výskytu alifatická nebo aromatická skupina obsahující 1 až 40 atomů uhlíku;

R^2 je při každém svém výskytu nezávisle alifatická nebo aromatická skupina obsahující 1 až 40 atomů uhlíku, nebo v případě cyklického oligomeru R^1 a R^2 spolu vytvářejí kovalentní vazbu;

R^3 je při každém svém výskytu nezávisle jednovazná fluorovaná organická skupina obsahující 1 až 100 atomů uhlíku nebo R^1 , s podmínkou, že v případě alespoň jednoho výskytu v molekule je R^3 jednovazná fluorovaná organická skupina obsahující od 1 do 100 atomů uhlíku, a

m je číslo od 1 do 1000.



Tato kompozice může existovat ve formě směsí sloučenin výše uvedeného obecného vzorce a dále ve formě směsí se trihydrokarbylhlinitou sloučeninou, přičemž může existovat ve formě lineárních řetězců, cyklických kruhů nebo polyhedrických struktur, které se mohou vzájemně v roztoku zaměňovat.

Kromě toho je dalším aspektem předmětného vynálezu katalytická kompozice vhodná pro polymerizaci ethylenicky nenasyceného polymerizovatelného monomeru, která v kombinaci obsahuje výše popsanou kombinaci a komplex kovu ze skupiny 3 až 10 nebo reakční produkt vznikající z této kombinace.

Kromě toho je dalším aspektem předmětného vynálezu způsob polymerizace jednoho nebo více adičně polymerizovatelných monomerů, který zahrnuje jejich uvedení do styku, případně v přítomnosti alifatického uhlovodíku, alicyklického uhlovodíku nebo aromatického uhlovodíku, s výše uvedenou katalytickou kompozicí nebo s jejím derivátem na nosiči.

Konečně je dalším aspektem předmětného vynálezu kompozice tvořená reakčním produktem alkylaluminoxanu a BAr^f_3 ; ve kterém:

Ar^f je fluorovaná aromatická skupina se 6 až 30 atomy uhlíku;

reakční kroky zahrnují uvedení alkylaluminoxanu do kontaktu s BAr^f_3 za podmínek výměny ligandu a odstranění alespoň části těkavých vedlejších produktů.

Předcházející kombinace je jedinečně uzpůsobena pro použití při aktivaci různých komplexů kovů, zejména komplexů



kovů skupiny 4, za běžných nebo atypických podmínek polymerizace. Zejména je velmi vhodná pro použití v polymeračních procesech v kombinaci s komplexy kovů ze skupiny 4, které obsahují jednu nebo dvě cyklopentadienylové skupiny (včetně jejich substituovaných derivátů, derivátů s vícenásobným kruhem a částečně hydrogenovaných derivátů) a inertní nosičový materiál k přípravě nanoseného katalyzátoru pro použití při polymerizaci olefinů, zejména za podmínek polymerizace v plynné fázi.

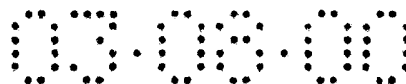
Všechny zde uvedené odkazy na prvky, příslušející k určité skupině, se váží ne Periodickou tabulku prvků, publikovanou s chráněnou značkou firmy CRC Press, Inc., 1995. Rovněž všechny odkazy na skupinu nebo skupiny se týkají skupiny nebo skupin, uvedených v této Periodické tabulce prvků, užívající systém IUPAC pro číslování jednotlivých skupin.

Aktivátory katalyzátorů podle vynálezu se snadno připravují spojením alkylaluminoxanu, který rovněž může obsahovat zbytková množství trialkylhliníkové sloučeniny, se zdrojem fluorarylového ligandu, výhodně se silnou Lewisovou kyselinou obsahující fluorarylový ligand, případně s následným odstraněním vedlejších produktů vzniklých výměnou ligandu. Tuto reakci je možno provádět v rozpouštědle nebo v ředidle nebo je možno použít neředěné látky, přičemž výhodně se provádí v neředěné látce, nebo v co nejkoncentrovanějším roztoku a po co nejdelší reakční dobu. Těsné spojení neředěných reagujících látek se může účinně dosáhnout odstraněním těkavých složek za sníženého tlaku z roztoku jednotlivých reagujících látek, aby vznikla tuhá směs reagujících látek a případně meziprodukty výměny a žádoucí konečné produkty výměny a pak pokračováním tohoto



kontaktování případně za zvýšené teploty. Výhodnými zdroji fluorarylového ligandu jsou trifluorarylborové sloučeniny, nejvýhodněji tris(pentafluorofenyl)bor, jehož použití vede k produktům výměny trialkylborového ligandu, které jsou poměrně těkavé a snadno odstranitelné z reakční směsi, nebo výhodněji ke trifluoroarylhliníkovým sloučeninám. V této souvislosti je nutno poznamenat, že standardní technologii přípravy alkylaluminoxanů, například reakcí sloučeniny trialkylhliníku s vodou, není možno přímo přizpůsobit pro použití k vytvoření kompozic podle předmětného vynálezu v průmyslovém měřítku v důsledku tepelné nestálosti a reaktivity, to znamená vzhledem k výbušné povaze trifluoroarylhliníkových sloučenin, zejména tris(pentafluor)fenylhliníku.

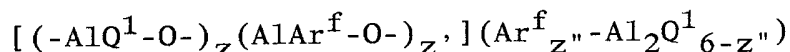
Reakční složky se mohou kombinovat v libovolném alifatickém, alicyklickém nebo aromatickém ředidle, nebo v jejich směsi. Výhodné jsou alifatické a alicyklické uhlovodíky obsahující 6 až 8 atomů uhlíku a jejich směsi, mezi které je možno zahrnout hexan, heptan, cyklohexan a směsné frakce, jako je například IsoparTM od Exxon Chemicals Inc. Reagující látky se však výhodně spojují v nepřítomnosti ředidla, to znamená neředěné reagující látky se pouze spojí a zahřívají. Výhodnou dobou styku je alespoň jedna hodina, výhodně alespoň 90 minut, při teplotě alespoň 25 °C, výhodně alespoň 30 °C, výhodněji alespoň 35 °C. Je žádoucí, aby spojení proběhlo před přidáním komplexu kovu jako katalyzátoru, jako je například metalocen, aby se zabránilo tvorbě dalších derivátů a produktů násobné výměny kovu, které mají sníženou katalytickou účinnost. Po uvedení alkylaluminoxanu a zdroje fluorarylového ligandu do styku se reakční směs může čistit jakoukoliv vhodnou technologií, přičemž účelem je odstranění produktů výměny ligandu,



zejména veškerých trialkylborových sloučenin. Alternativně, avšak podle méně vhodné a požadované varianty, se katalyzátor tvořený komplexem kovu ze skupin 3 až 10 může nejprve spojit s reakční směsí před odstraněním zbytkových produktů výměny ligandu. Pro každého odborníka pracujícího v daném oboru je zřejmé, že stupeň substituce fluorarylové skupiny v aluminovanu se může v širokém rozmezí kontrolovat úpravou reakčních podmínek. Může se tedy docílit nízký stupeň substituce fluorarylové skupiny použitím nižší teploty, rozpouštědel a kratší dobou kontaktu. Naopak vyšší stupeň substituce se může docílit použitím neřaděných reagujících složek, dlouhou dobou reakce, vyššími teplotami a dynamickým odstraňováním těkavých vedlejších produktů za vakua. Volbou vhodných reakčních podmínek se mohou vyrábět aluminovany substituované fluorarylovou skupinou, které mají široké spektrum vlastností, které se mohou upravovat pro různá použití.

Ke vhodným technologiím odstraňování vedlejších produktů výměny alkylových skupin z reakční směsi patří odplynění, případně za sníženého tlaku, destilace, výměna rozpouštědel, extrakce rozpouštědlem, extrakce těkavým činidlem, kontaktování se zeolitem nebo molekulovým sítem a kombinace předchozích technologií, které se všechny provádějí běžnými postupy. Množství a povaha zbytkových vedlejších produktů obsahujících bor a zůstávajících ve výsledném produktu se může stanovit analýzou ^{11}B NMR. Množství zbytkových trialkylborových produktů výměny je výhodně nižší než 10 % hmotnostních, výhodněji méně než 1,0 % hmotnostních, nejvýhodněji méně než 0,1 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost aluminovaného sloučeniny substituované fluoroalkylborovou skupinou.

Jak bylo dříve zmíněno, výsledný produkt obsahuje určitý podíl fluorovaných aluminosyloučenin substituovaných organickými zbytky. Konkrétně je možno produkt definovat jako kompozici obsahující směs Lewisových kyselin, obsahující hliník, kde uvedená směs odpovídá vzorci



kde:

Q^1 je při každém výskytu nezávisle na sobě zvoleno ze skupiny zahrnující alkylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku;

Ar^f je aromatická fluorovaná hydrokarbylová skupina obsahující 6 až 30 atomy uhlíku ;

z je číslo od 1 do 50, výhodně od 1,5 do 40, výhodněji od 2 do 30,

a skupina $(-AlQ^1-O-)$ je cyklický nebo lineární oligomer s opakováním jednotek 2-30;

z' je číslo od 1 do 50, výhodně od 1,5 do 40, výhodněji od 2 do 30

a skupina $(AlAr^f-O-)$ je cyklický nebo lineární oligomer s opakováním jednotek od 2 do 30; a

z'' je číslo od 0 do 6

a skupina $(Ar^f_{z''}-Al_2Q^1_{6-z''})$ je buď tri(fluoroarylhliník), trialkylhliník, nebo adukt tri(fluoroarylhliník)u s podstechiometrickým nebo nadstechiometrickým množstvím trialkylhliníku.

Skupiny $(Ar^f_{z''}-Al_2Q^1_{6-z''})$ mohou existovat jako diskrétní entity nebo jako produkty dynamické výměny. To znamená, že takové skupiny mohou být ve formě dimerních na jiných produktů s více středy v kombinaci z komplexy kovů, které vznikají z částečné nebo úplné výměny ligandů, zvláště

když jsou kombinovány s dalšími sloučeninami, jako jsou například metaloceny. Takové produkty výměny mohou být svou povahou tekoucí a jejich koncentrace závisí na době, teplotě, koncentraci roztoku a na přítomnosti dalších látek, které jsou schopné tuto sloučeninu stabilizovat a tím zpomalit další výměnu ligandů. Výhodně je z'' v rozmezí od 1 do 5, výhodněji od 1 do 3.

Výhodnými kompozicemi podle předmětného vynálezu jsou kompozice, ve kterých Ar^f je pentafluorofenylová skupina a Q^1 se alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku. Nejvýhodnějšími kompozicemi podle předmětného vynálezu jsou kompozice, ve kterých Ar^f je pentafluorofenylová skupina a Q^1 je v každém svém výskytu metylová skupina, isopropylová skupina nebo isobutylová skupina.

Kompozice podle předmětného vynálezu je vysoce aktivní kokatalyzátor vhodný pro použití při aktivaci komplexů kovů, zejména metalocenů kovů ze skupiny 4, používaných pro polymerizaci olefinů. V případě takového použití se vhodně používá ve zředěné koncentraci v uhlovodíkové kapalině, zejména v alifatické uhlovodíkové kapalině, jako je homogenní aktivátor katalyzátoru, zvláště pro polymerizaci v roztoku. Navíc může být tato kompozice uložena na inertním nosiči, zvláště na částicích oxidu kovu nebo na polymeru, v kombinaci s komplexem kovu, který se má aktivovat, přičemž se použije známých technologií pro výrobu nanosených polymerizačních katalyzátorů, a takto získaný produkt se potom může použít pro polymerizaci v plynné fázi nebo v suspenzi.

V případech, kdy se použije jako aktivátor katalyzátoru, je molární poměr komplexu kovu k aktivační

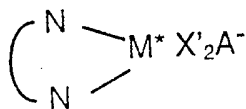
kompozici výhodně v rozmezí od 0,1 : 1 do 3 : 1, výhodněji v rozmezí od 0,2 : 1 do 2 : 1, nejvýhodněji v rozmezí od 0,25 : 1 do 1 : 1, vztaženo na obsah kovu v každé složce. Při většině polymerizačních reakcí je molární poměr použitého komplexu kovu k polymerizovatelné sloučenině v rozmezí od 10^{-12} : 1 do 10^{-1} : 1, výhodněji v rozmezí od 10^{-12} : 1 do 10^{-5} : 1.

Činidla, použitá při přípravě a použití kompozic podle předmětného vynálezu, zejména aluminovaného činidla a nosič, pokud se použije, se musejí před použitím pečlivě vysušit, výhodně zahříváním na teplotu v rozmezí od 200 do 500 °C, případně za sníženého tlaku, po dobu v rozmezí od 10 minut do 100 hodin. Tímto postupem se co nejvíce sníží množství zbytkového trialkylhliníku, přítomného v aluminovanu.

Nosičem pro aktivátorovou složku může být jakýkoliv inertní částicovitý materiál, ale nejvhodnější je oxid kovu, nebo směs oxidů kovů, výhodně hliníku, křemíku, nebo hlinitokřemičitan nebo hlinka. Vhodná průměrná objemová velikost částic nosiče je od 1 do 1000 μM , výhodně od 10 do 100 μM . Nejvhodnějším nosičovým materiálem je kalcinovaný oxid křemičitý, který může být před použitím zpracován za účelem snížení obsahu povrchových hydroxylových skupin reakcí se silanem, trialkylhliníkovou sloučeninou nebo s podobnou jinou reaktivní sloučeninou. Pro nanesení kompozice podle předmětného vynálezu na povrch nosičového materiálu (včetně jeho spár) se může použít jakýkoliv vhodný prostředek, včetně dispergování kokatalyzátoru v kapalině a uvedení do kontaktu s nosičovým materiálem pomocí suspendování, impregnace, nastřikování nebo povlákání s následným odstraněním kapaliny, nebo spojením kokatalyzátoru a materiálu nosiče v suché formě nebo ve

formě pasty a důkladným promícháním směsi s následným vytvořením vysušeného produktu ve formě částic. Ve výhodném provedení se oxid křemičitý nechá výhodně reagovat s trialkylhliníkem, jehož alkylová skupina obsahuje 1 až 10 atomů uhlíku, nejvýhodněji s trimethylhliníkem, triethylhliníkem, triisopropylhliníkem nebo triisobutylhliníkem v množství v rozmezí od 0,1 do 100, výhodněji od 0,2 do 10 mmolů hliníku na gram oxidu křemičitého, a pak se uvede do styku s výše uvedenou aktivátorovou kompozicí, nebo jeho roztoku v množství dostatečném k tomu, aby se vytvořil nanesený kokatalyzátor, obsahující od 0,1 do 1000, výhodně od 1 do 500 μmolu aktivátoru na gram oxidu křemičitého. Aktivní katalytická kompozice se připraví následným přidáním komplexu kovu, nebo směsi komplexů kovů, které se mají aktivovat, na povrch nosiče.

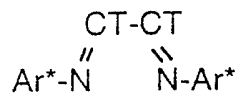
K vhodným komplexům kovů vhodných pro použití v kombinaci s předchozím kokatalyzátorem patří jakékoliv komplexy kovů ze skupiny 3 až 10 Periodické tabulky prvků, které jsou schopné aktivace pro polymerizaci monomerů, zejména olefinů, pomocí aktivátorů podle předmětného vynálezu. Jako příklad těchto látek je možno uvést diiminové deriváty skupiny 10, odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém



znamená





M* je Ni(II) nebo Pd(II);

X' je halogen, hydrokarbylová skupina nebo hydrokarbyloxyskupina;

Ar* je arylová skupina, zvláště 2,6-diisopropylfenylová skupina nebo anilinová skupina;

CT-CT je 1,2-ethandiylová skupina, 2,3-butandiylová skupina, nebo tvoří kondenzovaný kruhový systém, kde dvě T skupiny spolu tvoří 1,6-naftandiylovou skupinu; a

A je aniontová složka výše uvedených aktivátorů s odděleným nábojem.

Podobné komplexy jako jsou výše uvedené látky jsou uvedeny v publikaci *M. Brookhart a kol., J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996) a J. Am. Chem. Soc. 117, 6414-6415 (1996)*, které jsou prezentovány jako aktivní polymerizační katalyzátory, zvláště vhodné pro polymerizaci alfa-olefinů buď samotných nebo v kombinaci s polárními komonomery, jako jsou například vinylchlorid, alkylakryláty a alkylmethakryláty.

Další komplexy zahrnují deriváty kovů ze skupiny 3, 4 nebo ze skupiny lanthanidových kovů, které obsahují 1 až 3 π -vázané aniontové nebo neutrální ligandové skupiny, kterými mohou být cyklické nebo ne-cyklické delokalizované π -vázané aniontové ligandové skupiny. Jako příklad takovýchto π -vázaných aniontových ligandových skupin jsou konjugované či nekonjugované, cyklické nebo ne-cyklické dienylové skupiny, allylové skupiny, boratabenzenové skupiny a arenové skupiny. Výrazem " π -vázané" se rozumí to, že ligandová skupina je vázána na přechodný kov sdílením elektronů z částečně delokalizované π -vazby.

Každý atom v této delokalizované π -vázané skupině může

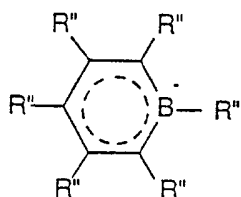
být nezávisle substituován zbytkem zvoleným ze skupiny zahrnující vodík, halogen, hydrokarbylovou skupinu, halogenhydrokarbylovou skupinu, metaloidové skupiny substituované hydrokarbylovou skupinou, kde metaloid je zvolen ze skupiny 14 Periodické tabulky prvků, a hydrokarbylovými skupinami nebo metaloidovými skupiny substituovanými hydrokarbylovou skupinou, které jsou dále substituované skupinou obsahující heteroatom ze skupiny 15 nebo 16. Termínem "hydrokarbylová skupina" se rozumí lineární, rozvětvené nebo cyklické alkylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, aromatické skupiny obsahující 6 až 20 atomů uhlíku, aromatické skupiny substituované alkylovou skupinou obsahující 7 až 20 atomů uhlíku a alkylové skupiny substituované arylovou skupinou obsahující 7 až 20 atomů uhlíku. Navíc dvě takové skupiny nebo více těchto skupin mohou společně tvořit kondenzovaný kruhový systém, včetně částečně nebo plně hydrogenovaných kondenzovaných kruhových systémů, nebo mohou vytvářet s kovem metalocyklus. Ke vhodným organometaloidovým skupinám substituovaným hydrokarbylovou skupinou patří monosubstituované, disubstituované nebo trisubstituované organometaloidové radikály prvků ze skupiny prvků 14, kde každá z hydrokarbylových skupin obsahuje od 1 do 20 atomů uhlíku. Jako příklad těchto vhodných organometaloidových radikálů substituovaných hydrokarbylovou skupinou je možno uvést trimethylsilylovou skupinu, triethylsilylovou skupinu, ethyldimethylsilylovou skupinu, methyldiethylsilylovou skupinu, trifenylgermylovou skupinu a trimethylgermylovou skupinu. Jako příklad skupin obsahujících heteroatom ze skupiny 15 nebo 16 je možno uvést aminové skupiny, fosfinové skupiny, etherové skupiny nebo thioetherové skupiny nebo jejich dvojmocné deriváty, například amidové skupiny, fosfidové skupiny, etherové skupiny nebo thioetherové



skupiny, vázané na přechodový kov nebo na kov ze skupiny lanthanidů, přičemž jsou vázány na hydrokarbylovou skupinu nebo na skupinu obsahující metaloid substituovaný hydrokarbylovou skupinou.

Jako příklad vhodných aniontových delokalizovaných π -vázaných skupin je možno uvést cyklopentadienylovou skupinu, indenylovou skupinu, fluorenylovou skupinu, tetrahydroindenylovou skupinu, tetrahydrofluorenylovou skupinu, oktahydrofluorenylovou skupinu, pentadienylovou skupinu, cyklohexadienylovou skupinu, dihydroanthracenylovou skupinu, hexahydroanthracenylovou skupinu a boratabenzenové skupiny, jakož i jejich deriváty substituované hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo silylovou skupinou substituovanou hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku. Výhodnými aniontovými skupinami s delokalizovanou π -vazbou jsou cyklopentadienylová skupina, pentamethylcyklopentadienylová skupina, tetramethylcyklopentadienylová skupina, tetramethylsilylcyklopentadienylová skupina, indenylová skupina, 2,3-dimethylindenylová skupina, fluorenylová skupina, 2-methylindenylová skupina, 2-methyl-4-fenylindenylová skupina, tetrahydrofluorenylová skupina, oktahydrofluorenylová skupina a tetrahydroindenylová skupina.

Boratabenzeny jsou aniontové ligandy, které jsou analogy benzenu, obsahující bor. Tyto látky jsou z dosavadního stavu techniky v tomto oboru známy, přičemž jsou například popsány v publikaci *G. Herberich a kol., Organometallics, 1995, 14, 1, 471-480*. Výhodné boratabenzeny odpovídají obecnému vzorci :

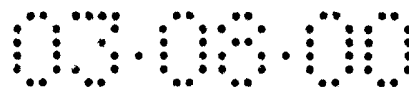


ve kterém:

R'' je zvoleno ze skupiny tvořené hydrokarbylovou skupinou, silylovou skupinou nebo germylovou skupinou, přičemž R'' obsahuje až 20 nevodíkových atomů. V komplexech, používajících dvojmocné deriváty takovýchto delokalizovaných π -vázaných skupin je jejich jeden atom vázán kovalentní vazbou nebo kovalentně vázanou dvojmocnou skupinou na jiný atom komplexu, takže vytvářejí můstkový systém.

Vhodnými komplexy kovů pro použití v katalyzátorech podle předmětného vynálezu mohou být deriváty jakéhokoliv přechodného kovu, včetně lanthanidů, ale výhodně se používá kovů ze skupiny 3, 4 nebo ze skupiny lanthanidů, které jsou ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4 a splňuje dříve zmíněné požadavky. K výhodným sloučeninám patří komplexy kovů (metaloceny), obsahující od 1 do 3 π -vázané aniontové ligandové skupiny. Jako příklad těchto π -vázaných aniontových ligandových skupin je možno uvést konjugované nebo nekonjugované, cyklické nebo necyklické dienylové skupiny, allylové skupiny a arenové skupiny. Výrazem " π -vázané" se rozumí to, že ligandová skupina je vázána na přechodový kov pomocí delokalizovaných elektronů přítomných v π -vazbě.

Každý atom ve skupině s delokalizovanou π -vazbou může být nezávisle substituován radikálem, zvoleným ze skupiny, tvořené halogenem, hydrokarbylovou skupinou,



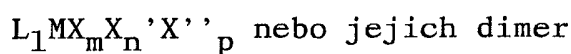
halohydrokarbylovou skupinou, a metalloidovými radikály, substituovanými hydrokarbylovou skupinou, kde metalloid je zvolen ze skupiny 14 Periodické tabulky prvků. Ve výrazu "hydrokarbylová skupina" jsou zahrnuty lineární, rozvětvené a cyklické radikály s 1-20 atomy uhlíku, aromatické radikály s 6-20 atomy uhlíku, aromatické radikály, substituované alkylovou skupinou s 7-20 atomy uhlíku a alkylové radikály, substituované arylovou skupinou s 7-20 atomy uhlíku. Navíc dva takové radikály, nebo více radikálů mohou vytvořit systém spojeného kruhu, nebo systém hydrogenovaného spojeného kruhu. K vhodným organometaloidovým radikálům, substituovaným hydrokarbylovou skupinou, patří monosubstituované, disubstituované a trisubstituované organometaloidové radikály prvků skupiny 14, kde každá z hydrokarbylových skupin obsahuje od 1 do 20 atomů uhlíku. Příklady vhodných organometaloidových radikálů, substituovaných hydrokarbylovou skupinou, zahrnují trimethylsilylovou skupinu, triethylsilylovou skupinu, ethyldimethylsilylovou skupinu, methyldiethylsilylovou skupinu, trifenylgermylovou skupinu a trimethylgermylovou skupinu.

Jako příklad vhodných aniontových delokalizovaných π -vázaných skupin je možno uvést cyklopentadienylovou skupinu, indenylovou skupinu, fluorenylovou skupinu, tetrahydroindenylovou skupinu, tetrahydrofluorenylovou skupinu, oktahydrofluorenylovou skupinu, pentadienylovou skupinu, cyklohexadienylovou skupinu, dihydroanthracenylovou skupinu, hexahydroanthracenylovou skupinu a dekahydroanthracenylovou skupinu, jakož i jejich deriváty, substituované hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku. Výhodnými aniontovými delokalizovanými π -vázanými skupinami jsou cyklopentadienylová skupina,



pentamethylcyklopentadienylová skupina,
tetramethylcyklopentadienylová skupina, indenylová skupina,
2,3-dimethylindenylová skupina, fluorenylová skupina,
2-methylindenylová skupina a 2-methyl-4-fenylindenylová
skupina.

Výhodné jsou komplexy kovů, odpovídající obecnému
vzorci:



ve kterém:

L je aniontová delokalizovaná π -vázaná skupina
napojená na M a obsahující až 50 ne-vodíkových atomů,
případně mohou být spojeny dvě skupiny L pomocí jednoho nebo
dvou substituentů, čímž se vytvoří můstková struktura,
a dále může být jedna skupina L vázána na X pomocí jednoho
nebo více substituentů L;

M je kov ze skupiny 4 Periodické tabulky prvků ve
formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4;

X je případný dvojmocný substituent s až 50
ne-vodíkovými atomy, který spolu s L vytváří metalocyklus
s M;

X' je případně neutrální Lewisova báze, která má až
20 ne-vodíkových atomů;

X'' je v každém svém výskytu znamená jednovaznou
aniontovou skupinu, která má až 40 ne-vodíkových atomů,
případně dvě skupiny X'' mohou být spolu kovalentně vázány
a vytvářejí dvojmocnou dianiontovou skupinu, která má obě
valence vázány na M, nebo vytvářejí neutrální konjugovaný
nebo nekonjugovaný dien, který je π -vázán na M (přičemž M je
v oxidačním stavu +2), nebo dále případně mohou být jedna
skupina nebo více X'' skupin a jedna nebo více skupin X'

vázány spolu, takže vytvářejí skupinu, která je kovalentně vázána na M a k němu zároveň koordinována pomocí funkční skupin Lewisovy báze;

l je 1 nebo 2;

m je 0 nebo 1;

n je číslo od 0 do 3;

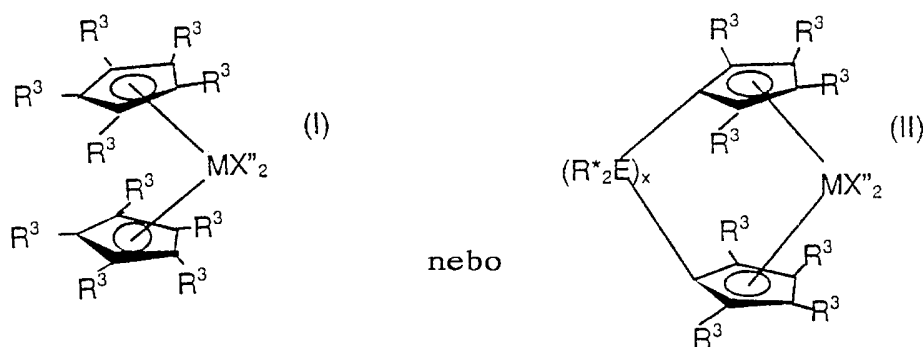
p je celé číslo od 0 do 4; a

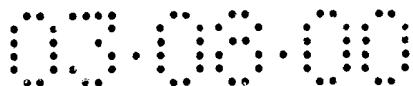
součet $l + m + p$ je roven formálnímu oxidačnímu stavu

M.

K takovým výhodným komplexům patří látky, které obsahují buď jednu nebo dvě skupiny L. Mezi tyto druhé jmenované komplexy patří takové komplexy, které obsahují můstkovou skupinu spojující dvě skupiny L. Výhodnými můstkovými skupinami jsou skupiny odpovídající obecnému vzorci $(ER^*_2)_x$, kde E je křemík nebo uhlík, R^* je nezávisle při každém svém výskytu vodík nebo skupina zvolená ze souboru zahrnujícího silylové skupiny, hydrokarbyloxyskupiny a jejich kombinace, přičemž uvedené R^* má až 30 atomů uhlíku nebo křemíku a x je 1 až 8. Výhodně R^* nezávisle na sobě při každém svém výskytu znamená metylovou skupinu, benzylovou skupinu, terc.butylovou skupinu nebo fenylovou skupinu.

Jako příklad uvedených komplexů obsahujících dvě (L) skupiny, to znamená bis(L)-komplexů, je možno uvést sloučeniny odpovídající obecnému vzorci:





ve kterém:

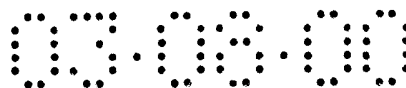
M je titan, zirkonium, nebo hafnium, výhodně zirkonium nebo hafnium ve formálním oxidačním stavu +2 nebo +4;

R^3 při každém svém výskytu nezávisle na sobě je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, kyanovou skupinu, halogen nebo jejich kombinace, přičemž R^3 obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo sousedící skupiny R^3 spolu tvoří dvojvazný derivát (to znamená hydrokarbadiylovou skupinu, siladiylovou skupinu nebo germadiylovou skupinu), čímž se vytvoří kondenzovaný kruhový systém kruhu; a

X'' při každém svém výskytu nezávisle na sobě znamená aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 40 nevodíkových atomů, nebo dvě X'' skupiny spolu vytvářejí dvojvaznou ligandovou skupinu obsahující až 40 ne-vodíkových atomů nebo jsou spolu tvoří konjugovaný dien obsahující 4 až 30 ne-vodíkových atomů vytvářející π -komplex s M, kde M je ve formálním oxidačním stavu +2, a

R^* , E a x mají stejný význam jako bylo definováno shora.

Výše uvedené komplexy kovů jsou zvláště vhodné pro přípravu polymerů se stereoregulární molekulovou strukturou. V takovém případě je výhodné, aby komplex měl C_2 symetrii, nebo aby měl chirální, stereorigidní strukturu. Příkladem prvního typu jsou sloučeniny, které mají různé delokalizované π -vázané systémy, jako je například jedna cyklopentadienylová skupina a jedna fluorenylová skupina. Podobné systémy na bázi Ti(IV) nebo Zr(IV) byly popsány pro přípravu syndiotaktických polymerů olefinů v publikaci *Ewen a kol., J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6256 (1980)*. Jako příklad chirálních struktur je možno zařadit bis-indenylové komplexy. Podobné systémy na bázi Ti(IV) nebo Zr(IV) byly



popsány pro přípravu isotaktických olefinových polymerů v publikaci *Wild a kol., J. Organomet. Chem, 232,233-47 (1982)*.

Jako příklad můstkových ligandů obsahujících dvě π -vázané skupiny, je možno uvést:

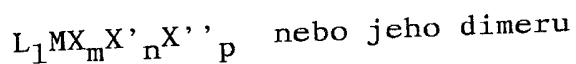
(dimethylsilyl-bis-cyklopentadienyl),
(dimethylsilyl-bismethylcyklopentadienyl),
(dimethylsilyl-bis-ethylcyklopentadienyl),
(dimethylsilyl-bis-t-butylcyklopentadienyl),
(dimethylsilyl-bis-tetramethylcyklopentadienyl),
(dimethylsilyl-bis-indenyl),
(dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl),
(dimethylsilyl-bis-fluorenyl),
(dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl),
(dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-fenylindenyl),
(dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl),
(dimethylsilyl-cyklopentadienyl-fluorenyl),
(1,1,2,2,-tetramethyl-1,2-disilyl-cyklopentadienyl),
(1,2-bis(cyklopentadienylethan)
a (isopropyliden-cyklopentadienyl-fluorenyl).

Výhodné skupiny X' jsou zvoleny ze skupiny zahrnující hydridové skupiny, hydrokarbylové skupiny, silylové skupiny, germylové skupiny, halogenhydrokarbylové skupiny, silylhydrokarbylové skupiny a aminohydrokarbylové skupiny, nebo dvě skupiny X' spolu vytvářejí dvojvazný derivát konjugovaného dienu, nebo dále společně vytvářejí neutrální π -vázaný konjugovaný dien. Nejvýhodnějšími skupinami X' jsou hydrokarbylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku.

Další třída komplexů kovů, používaných podle



předmětného vynálezu, odpovídá obecnému vzorci:



ve kterém:

L znamená aniontovou delokalizovanou π -vázanou skupinu, která je vázána na M a obsahuje až 50 ne-vodíkových atomů;

M je kov ze skupiny 4 Periodické tabulky prvků ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4;

X je dvojjázný substituent obsahující až 50 nevodíkových atomů, který spolu s L vytváří s M metalocyklus;

X' je případný ligand Lewisovy zásady, který obsahuje až 20 ne/vodíkových atomů;

X'' v každém svém výskytu je jednovázná aniontová skupina obsahující až 20 ne-vodíkových atomů, případně dvě skupiny X'' mohou spolu vytvořit dvojjáznou aniontovou skupinu s oběma valencemi vázanými na M, nebo neutrální konjugovaný dien obsahující 5 až 30 atomů uhlíku,

a dále případně mohou být X' a X'' spolu vázány, takže vytvářejí skupinu, která je kovalentně vázána na M i na něj koordinována pomocí funkce Lewisovy zásady;

l je 1 nebo 2;

m je 1;

n je číslo od 0 do 3;

p je celé číslo od 1 do 2; a

součet $l + m + p$ je roven formálnímu oxidačnímu stavu

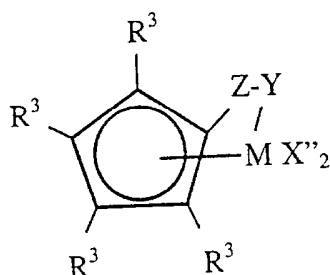
M.

K výhodným dvojjázným substituentům X patří skupiny, obsahující až 30 ne-vodíkových atomů a obsahujících alespoň jeden atom kyslíku, síry, boru nebo člena skupiny 14



Periodické tabulky prvků, přímo vázaný na π -vázanou delokalizovanou skupinu, a jiný atom zvolený ze skupiny zahrnující dusík, fosfor, kyslík a síru, který je kovalentně vázán na M.

Výhodná skupina těchto koordinačních komplexů kovů ze skupiny 4 používaná podle předmětného vynálezu odpovídá obecnému vzorci:



ve kterém:

M je titan nebo zirkonium ve formálním oxidačním stavu +2 nebo +4;

R^3 je v každém svém výskytu nezávisle na sobě zvolen ze skupiny zahrnující vodík, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, kyanovou skupinu, halogen nebo jejich kombinace, přičemž uvedené R^3 obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo sousedící skupiny R^3 spolu vytvářejí dvojvazný derivát (tj. hydrokarbadiylovou skupinu, siladiylovou skupinu nebo germadiylovou skupinu) a tak tvoří kondenzovaný kruhový systém,

X'' každý znamená halogen, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu nebo silylovou skupinu, které obsahují až 20 ne-vodíkových atomů, nebo dvě skupiny X'' spolu vytvářejí konjugovaný dien obsahující 5 až 30 atomů uhlíku;

Y je -O-, -S-, -NR*-, -PR*-; a

Z je SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$,



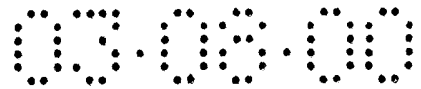
$CR^*_2SiR^*_2$ nebo GeR^*_2 , kde R^* bylo dříve definováno.

Jako příklady komplexů kovu ze skupiny 4, které se mohou použít při praktické aplikaci předmětného vynálezu je možno uvést :

cyklopentadienyltitaniumtrimethyl,
cyklopentadienyltitaniumtriethyl,
cyklopentadienyltitaniumtriisopropyl,
cyklopentadienyltitaniumtrifenyl,
cyklopentadienyltitaniumtribenzyl,
cyklopentadienyltitanium-2,4-pentadienyl,
cyklopentadienyltitaniumdimethylmethoxid,
cyklopentadienyltitaniumdimethylchlorid,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethyl,
indenyltitaniumtrimethyl,
indenyltitaniumtriethyl,
indenyltitaniumtripropyl,
indenyltitaniumtrifenyl,
tetrahydroindenyltitaniumtribenzyl,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtriisopropyl,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtribenzyl,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylmethoxid,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylchlorid,
(η^5 -2,4-dimethyl-1,3-pentadienyl)titaniumtrimethyl,
oktahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,
tetrahydroindenyltitaniumtrimethyl,
tetrahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,
(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalenyl)-
-titaniumtrimethyl,
(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10- n -1,4,5,6,7,8-hexahydro-
-naftalenyl)titaniumtrimethyl,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium dichlorid,



(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium dimethyl,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-
-ethandiyltitanium dimethyl,
(terc-butylamido)(hexamethyl- η^5 -indenyl)dimethylsilan-
-titanium dimethyl,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium (III) 2-(dimethylamino)benzyl;
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium (III) allyl,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II)
1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV)
1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium
(II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium
(IV) 1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium
(II) 1,3-pentadien,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II)
1,3-pentadien,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV)
dimethyl,
(terc-butylamido)(2-methyl-4-fenylindenyl)dimethylsilan-
-titanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium (IV) 1,3-butadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium (II) 1,4-dibenzyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-



-silantitanium (II) 2,4-hexadien,
(terc-butylamido) (tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
-silantitanium (II) 3-methyl-1,3-pentadien,
(terc-butylamido) (2,4-dimethyl-1,3-pentadien-2-yl)dimethyl-
-silantitaniumdimethyl,
(terc-butylamido) (1,1-dimethyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-
-hexahydronaftalen-4-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl,
(terc-butylamido) (1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10- η -
-1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimethylsilan-
-titaniumdimethyl,
(terc-butylamido) (tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilan-
-titanium 1,3-pentadien,
(terc-butylamido) (3-(N-pyrrolidinyl)inden-1-yl)dimethyl-
-silantitanium 1,3-pentadien,
(terc-butylamido) (2-methyl-s-indacen-1-yl)dimethylsilan-
-titanium-1,3-pentadien,
a (terc-butylamido) (3,4-cyklopenta(*I*)fenantren-2-yl)-
dimethylsilantitanium 1,4-difenyl-1,3-butadien.

Do skupiny komplexů obsahujících bis(L), včetně
můstkových komplexů, vhodných pro použití v předmětném
vynálezu je možno zařadit:

biscyklopentadienylzirkoniumdimethyl,
biscyklopentadienyltitaniumdiethyl,
biscyklopentadienyltitaniumdiisopropyl,
biscyklopentadienyltitaniumdifenyl,
biscyklopentadienylzirkonium dibenzyl,
biscyklopentadienyltitanium-2,4-pentadienyl,
biscyklopentadienyltitaniummethylmethoxid,
biscyklopentadienyltitaniummethylchlorid,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethyl,
bisindenyltitaniumdimethyl,
indenylfluorenyltitaniumdiethyl,



bisindenyltitaniummethyl(2-(dimethylamino)benzyl),
bisindenyltitanium methyltrimethylsilyl,
bistetrahydroindenyltitanium methyltrimethylsilyl,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniumdiisopropyl,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniumdibenzyl,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniummethoxid,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniummethylchlorid,
(dimethylsilyl-bis-cyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,
(dimethylsilyl-bis-pentamethylcyklopentadienyl)titanium-
-2,4-pentadienyl,
(dimethylsilyl-bis-t-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdi-
-chlorid,
(methylen-bis-pentamethylcyklopentadienyl)titanium (III)
2-(dimethylamino)benzyl,
(dimethylsilyl-bis-indenyl)zirkoniumdichlorid,
(dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl,
(dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdi-
-methyl,
(dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirkonium-1,4-difenyl-
-1,3-butadien,
(dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium (II)
1,4-difenyl-1,3-butadien,
(dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl)zirkonium (II)
1,4-difenyl-1,3-butadien,
(dimethylsilyl-bis-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,
(dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl)zirkoniumdi(tri-
-methylsilyl),
(isopropyliden)(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkonium-
-dibenzyl,
a (dimethylsilylpentamethylcyklopentadienylfluorenyl)-
-zirkoniumdimethyl.

Mezi vhodné polymerizovatelné monomery je možno



zařadit ethylenicky nenasycené monomery, acetylenické sloučeniny, konjugované nebo nekonjugované dieny a polyeny. K výhodným monomerům patří olefiny, například alfa-olefiny obsahující od 2 do 20 000 atomů uhlíku, výhodně od 2 do 20 atomů uhlíku, výhodněji od 2 do 8 atomů uhlíku a kombinace dvou nebo více takovýchto olefinů. mezi zvláště vhodné alfa-olefiny je možno zahrnout například ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-okten, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen, 1-dodecen, 1-tridecen, 1-tetradecen, 1-pentadecen a jejich kombinace, stejně jako oligomerní nebo polymerní produkty s dlouhým řetězcem zakončených vinylovou skupinou, vytvořené během polymerizace, a alfa-olefiny obsahující 10 až 30 atomů uhlíku, specificky přidávané do reakční směsi za tím účelem, aby se ve výsledném polymeru vytvořily větve s relativně dlouhými řetězci. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou jako alfa-olefiny shodné ethylen, propen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten a kombinace ethylenu a/nebo propenu s jedním nebo více takovými dalšími alfa-olefiny. K dalším výhodným monomerům patří styren, styreny, substituované halogenem nebo alkylovou skupinou, tetrafluorethylen, vinylcyklobuten, 1,4-hexadien, dicyklopentadien, ethylidennorbornen a 1,7-oktadien. Rovněž se mohou používat směsi výše uvedených monomerů.

Obecně se polymerizace může provádět za podmínek, které jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky běžně známé a používané pro polymerizační reakce typu Ziegler-Natta nebo Kaminsky-Sinn. Příklady takových dobře známých polymerizačních procesů jsou popsány ve zveřejněné mezinárodní patentové přihlášce WO 88/02009, patentech Spojených států amerických US 5 084 534, US 5 405 922, US 4 588 790, US 5 032 652, US 4 543 399, US 4 564 647, US

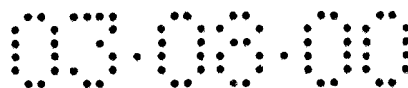


4 522 987 a v jiných publikacích. Ve výhodném provedení se polymerační teploty pohybují v rozsahu od 0 do 250 °C. Ve výhodném provedení se polymerační tlaky pohybují v rozmezí od atmosférického do 300 MPa.

V kombinaci s kokatalyzátory používanými podle předmětného vynálezu se mohou použít činidla pro kontrolu molekulové hmotnosti. Jako příklad těchto činidel pro kontrolu molekulové hmotnosti je možno uvést vodík, silany a další známá činidla pro přesun řetězců. Zvláštní výhodou používání těchto kokatalyzátorů podle předmětného vynálezu je schopnost (v závislosti na reakčních podmínkách) vyrábět s jejich pomocí α -olefinové homopolymery a kopolymery s úzkou distribucí molekulové hmotnosti a se zvýšenou účinností a čistotou, zejména co do zbytkových nečistot obsahujících hliník. Výhodné polymery mají M_w/M_n nižší než 2,5, výhodněji nižší než 2,3. Takové polymerní produkty s úzkým rozdělením molekulových hmotností jsou vysoce žádaný vzhledem ke zlepšeným vlastnostem týkajících se pevnosti v tahu.

Procesy polymerizace olefinů obsahujících 2 až 6 atomů uhlíku, zejména homopolymerizace a kopolymerizace ethylenu a propylenu a kopolymerizace ethylenu s alfa-olefiny obsahujícími 3 až 6 atomů uhlíku, jako jsou například 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, prováděné v plynné fázi jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky dobře známé. Tyto procesy se průmyslově využívají ve velkém měřítku pro výrobu polyethylenu s vysokou hustotou (HDPE), polyethylenu se střední hustotou (MDPE), lineárního polyethylenu s nízkou hustotou (LLDPE) a polypropylenu.

Proces prováděný v plynné fázi může být například toho



typu, při kterém se jako reakční zony k provádění polymerizace používá mechanicky promíchávané lože nebo lože fluidizované plynem. Výhodný je proces, při kterém se polymerizační reakce provádí ve vertikálním válcovitém polymerizačním reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic udržované průtokem fluidizačního plynu nad děrovanou deskou fluidní mřížky.

Plyn používaný pro fluidizaci lože je tvořen monomerem nebo monomery, které se mají polymerizovat, a rovněž slouží jako teplovýměnné médium pro odvádění reakčního tepla z lože. Horké plyny odcházejí z horního konce reaktoru, obvykle přes stabilizační zónu, rovněž označovanou jako zónu se snižující se rychlostí, která má širší průměr než fluidní lože a kde mají jemné částice stržené proudem plynu možnost spadnout zpět do lože. Rovněž může být výhodné použití cyklonu pro odstranění velmi jemných částic z proudu horkého plynu. Plyn se pak normálně recykluje do lože pomocí dmyhadla nebo kompresoru a přes jeden výměník tepla, nebo přes více výměníků za účelem odstranění polymerizačního tepla z plynu.

Výhodným způsobem chlazení lože, vedle chlazení poskytovaného ochlazeným recyklovaným plynem, je přívod těkavé kapaliny do lože, aby se docílilo chlazení odpařením. Těkavou kapalinou v tomto případě používanou může být například těkavá inertní kapalina, například nasycený uhlovodík obsahující 3 až 8 atomů uhlíku, výhodně 4 až 6 atomů uhlíku. V případě, že sám monomer nebo komonomer je těkavou kapalinou, nebo může být zkondenzován na takovou kapalinu, může se tato kapalina vhodně dodávat do lože, aby poskytla ochlazení odpařením. Jako příklad monomerů olefinů, které se tímto způsobem mohou použít, je možno uvést



olefiny, obsahující od 3 do 8 atomů uhlíku, výhodně od 3 do 6 atomů uhlíku. Těkavá kapalina se v horkém fluidním loži vypařuje ze vzniku plynu, který se mísí s fluidizačním plynem. Je-li těkavou kapalinou monomer nebo komonomer, podrobuje se v loži do určité míry polymerizaci. Odpařená kapalina pak vystupuje z reaktoru jako součást horkého recyklovaného plynu, který vstupuje do fáze komprese/výměna tepla tvořící část recyklačního okruhu. Recyklovaný plyn se chladí ve výměníku tepla a je-li teplota na kterou se plyn ochladí pod jeho rosným bodem, vydělí se z plynu jako kapalina. Tato kapalina se vhodně kontinuálním způsobem recykluje do fluidního lože. Vysráženou kapalinu je možné recyklovat do lože jako kapičky kapaliny nesené proudem recyklovaného plynu, jak je popsáno například v patentech EP-A-89691, US-A-4 543 399, mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 94/25495 a patentu US-A-5 352 749, které zde představují odkazové materiály. Zvláště výhodným způsobem recyklace kapaliny do lože je oddělit kapalinu z proudu recyklovaného plynu a tuto kapalinu znova vstříknout přímo do lože, výhodně způsobem, při kterém se v loži vytváří jemné kapičky kapaliny. Tento typ procesu je popsán ve zveřejněné mezinárodní patentové přihlášce WO 94/28032, který je zde uveden jako odkazový materiál.

Polymerizační reakce probíhající v plynem fluidizovaném loži je katalyzována kontinuálním nebo polokontinuálním přidáváním katalyzátoru. Katalyzátor je rovněž možno podrobit předpolymerizačnímu kroku, při kterém se například použije k polymerizaci malého množství monomeru olefinu v kapalném inertním ředidle, aby se získala kompozice katalyzátoru tvořená částicemi katalyzátoru vpravenými v částicích olefinového polymeru.



Polymer se vytváří přímo ve fluidním loži katalyzovanou (ko)polymerizací monomeru(ů) na fluidizovaných částicích katalyzátoru, naneseném katalyzátoru nebo předpolymeru v loži. Nastartování polymerizační reakce se dociluje pomocí lože z předem vytvořených polymerních částic, které jsou výhodně podobné konečnému polyolefinu, a úpravou lože vysoušením inertním plynem nebo dusíkem před zavedením katalyzátoru, monomeru(ů) a dalších plynů, které jsou přítomny v proudu recyklovaného plynu, jako je například ředící plyn, vodík jako činidlo pro přenos řetězce nebo inertní kondenzovatelný plyn, pokud se pracuje v kondenzačním režimu plynné fáze. Vyrobený polymer se podle potřeby odvádí kontinuálním nebo diskontinuálním způsobem z fluidního lože, případně se podrobí deaktivaci katalyzátoru a případně se peletizuje.

Podobným způsobem je možno připravit běžnými způsoby známými z dosavadního stavu techniky nanesené katalyzátory používané pro polymerizaci v prováděnou v suspenzi. Obecně se takové katalyzátory připravují stejnou technologií, jaká se používá pro přípravu nanesených katalyzátorů používaných pro polymerizace v plynné fázi. Podmínky polymerizace v suspenzi obecně zahrnují polymerizaci olefinu obsahujícího 2 až 20 atomů uhlíku, diolefinu, cykloolefinu nebo jejich směsí v alifatickém rozpouštědle v přítomnosti naneseného katalyzátoru při teplotách pod teplotou, při které je polymer snadno rozpustný.



Příklady provedení vynálezu

Předpokládá se jako samozřejmé, že předmětný vynález je realizovatelný v nepřítomnosti složek, která nebyly specificky zmíněny. V následujících příkladech je bližším způsobem objasněn předmětný vynález, přičemž jsou zde uvedeny další detaily jeho konkrétního provedení, přičemž ovšem těmito příklady není rozsah vynálezu nijak omezen. Pokud není jinak uvedeno jsou všechny díly a procenta uvedeny jako díly a procenta hmotnostní. V případech, kdy se uvádí termín "teplota místnosti", znamená to teplotu od 20 do 25 °C a výraz "přes noc", znamená dobu v rozmezí 12 až 18 hodin a termín "směsné alkany" znamená alifatické rozpouštědlo Isopar^R E od Exxon Chemicals Inc.

Tris(perfluorfenyl)boran (FAB) se získal jako pevná látka od firmy Boulder Scientific Inc. a použil se bez dalšího čištění. Modifikovaný methaluminoxan (MMAO-3A) v heptanu byl pořízen u firmy Akzo-Nobel. MAO a trimethylhliník (TMA), oboje v toluenu, byly získány od Aldrich Chemical Co. Tris(perfluorfenyl)hliník (FAAL) v toluenu se připravil výměnnou reakcí tris(perfluorfenyl)boranu a trimethylhliníku. Všechna rozpouštědla se čistila technologií, kterou popsanou v publikaci *Pangborn a kol. Organometallics, 1996, 15, 1518-1520*. Se všemi sloučeninami a roztoky se zacházelo pod inertní atmosférou (sušící box).

P ř í k l a d 1

Příprava aluminoxanu s vyměněnou pentafluorfenylovou skupinou.

Podle tohoto postupu se 5 mililitrů roztoku



tris(pentafluorofenyl)boranu (0,015 M ve směsi alkanů (Isopar^{RE}) spojilo s 5 mililitry roztoku MMAO-3A (zředěného na 0,05 M směsí alkanů). Výsledný roztok se míchal a pak se rozpouštědlo odstranilo za vakua. Nezředěný zbytek se ponechal stát po dobu asi 2 hodin při teplotě 25 °C. Zbytek se pak rozpustil v 5 mililitrech toluenu, aby poskytl roztok aluminovanu s vyměněnou pentafluorfenylovou skupinou. Elementární analýza roztoku ukázala že obsahuje 1000 ppm Al, 3600 ppm F a 31 ppm boru. Tato analýza ukázala, že molární poměr F/Al = 5,1 a že 83 molových procent boru se odstranilo ze směsi jak těkavé trialkylborové sloučeniny.

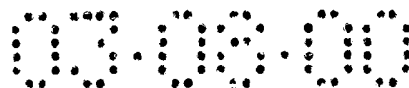
P ř í k l a d 2

Příprava aluminovanu s vyměněnou pentafluorfenylovou skupinou.

Opakoval se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se zbytek, zbývající po odpaření a stárnutí rozpustil ve směsi alkanů (Isopar^{RE}).

Polymerizace

Autokláv s míchadlem řízený počítačem s objemem 3,79 litru se naplnil přibližně 1450 mililitry rozpouštědla tvořeného směsí alkanů (Isopar^{RE}) a asi 125 gramy 1-oktenu. Přidalo se 10 mmolů vodíku jako činidla kontrolujícího molekulovou hmotnost. Směs se míchala a zahřála na teplotu 130 °C. Roztok se nasýtil ethylenem při tlaku 3,4 MPa (450 psig). Roztoky katalyzátoru a kokatalyzátoru se připravily spojením roztoků [(tetramethylcyklopentadienyl)-dimethylsilyl-N-terc-butylamido]titanium(II) (1,3-pentadienu) (0,005M ve směsi alkanů) a buď spojením tris(pentafluorofenyl)boranu (0,015 M ve směsi alkanů)



a MMAO-3A (0,5 M ve směsi alkanů) bez odpaření rozpouštědla nebo stárnutí (porovnávací); nebo MMAO-3A samotného (porovnávací) nebo aluminoxanu s vyměněnou pentafluorfenylovou skupinou z příkladu 1 nebo 2 (podle vynálezu). Katalytický roztok by do reaktoru dodáván čerpadlem. Teplota reaktoru se kontrolovala řízením teploty pláště reaktoru. Po 10 minutách doby polymerizace se výsledný roztok z reaktoru odstraní do sběrné nádoby, proplachované dusíkem. Po vychladnutí se nádoba vyjmula na vzduch a přidalo se 10 mililitrů roztoku antioxidantu, obsahujícího fosfor a stericky chráněného fenolového stabilizátoru. Roztok stabilizátoru se připravil spojením 6,67 gramu IRGAPHOSTM168 (který je k dispozici od firmy Ciba-Geigy Corp.) a 3,33 gramu IRGANOXTM1010 (od Ciba-Geigy Corp.) s 500 mililitry toluenu. Polymer se získal odstraněním rozpouštědla za sníženého tlaku ve vakuové sušárně po 2 dny. Reakční podmínky jsou uvedeny v tabulce 1, viz níže. Charakteristika výsledných polymerů je uvedena v tabulce 2.

03.08.00

T A B U L K A . 1

Pokus	Katalytický roztok	Roztok katalyzátoru (ml)	Roztok kokatalyzátoru (ml)
1 (srovn.)	A	0,5	**
2	B	0,5	0,5
3	B	0,5	1,0
4	C	0,5	0,5
5	C	0,5	1,0
6	C	0,25	0,5
7 (srovn.)	A	0,5	**
8 (srovn.)	D	0,5	1,07
9 (srovn.)	E	0,5	2,14

Pokus	μmoly Ti	Polymer (g)	Účinnost (kg polymeru/mg Ti)
1 (srovn.)	2,5	168	1,4
2	2,5	51	0,4
3	2,5	509	1,7
4	2,5	55	0,4
5	2,5	204	1,7
6	1,25	124	2,1
7 (srovn.)	2,5	181	1,5
8 (srovn.)	2,5	0	0
9 (srovn.)	2,5	0	0

* vztaženo na obsah Al

** přidal se dostatek roztoku kokatalyzátoru, aby se docílil molový poměr Al/Ti 10

Roztok A katalyzátoru se připravil přidáním 0,5 mililitru MMAO-3A do 13 mililitrů směsi alkanů. K tomu se přidalo 0,5 mililitru 0,01 M roztoku tris(pentafluorofenyl)boranu, a následoval přídavek 0,5 mililitru 0,005 M roztoku [(tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl-N-terc-butylamido]titanium(II) (1,3-pentadienu).

Roztok B katalyzátoru se připravil spojením uvedených množství aluminoxanu s vyměněnou pentafluorfenylovou skupinou z příkladu 1 s 13 mililitry směsi alkanů, načež následoval přídavek 0,005 M roztoku [(tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl-N-terc-butylamido]titanium(II) (1,3-pentadienu).

Roztok C katalyzátoru se připravil spojením uvedených množství aluminoxanu s vyměněnou pentafluorfenylovou skupinou z příkladu 2 s 13 mililitry směsi alkanů, načež následoval přídavek 0,005 M roztoku [(tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl-N-terc-butylamido]titanium(II) (1,3-pentadienu).

Roztok D katalyzátoru se připravil spojením 1,07 mililitru 0,05 M MMAO se 13 mililitry směsi alkanů. K tomu se přidalo 0,5 mililitru 0,005 M roztoku [(tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl-N-terc-butylamido]titanium(II) (1,3-pentadienu).

Roztok E katalyzátoru se připravil spojením 2,14 mililitru 0,05 M MMAO se 13 mililitry směsi alkanů. K tomu se přidalo 0,5 mililitru 0,005 M roztoku [(tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl-N-

terc-butylamido]titanium(II)(1,3-pentadienu).

T A B U L K A 2

Pokus	Al : Ti*	I2**	I10/12	I21/12
1 (srovn.)	10	6,07	6,05	--
2	6,4	0,81	5,71	16,22
3	12,8	1,67	5,90	16,86
4	6,4	0,88	6,07	15,60
5	12,8	2,23	5,92	15,71
6	12,8	1,28	5,82	15,68
7 (srovn.)	10	4,50	6,03	16,97
8 (srovn.)	6,4	-	-	-
9 (srovn.)	12,8	-	-	-

* molární poměr na bázi kovu

** ASTM

Výše uvedené údaje v tabulkách 1 a 2 ukazují, že sloučenina podle vynálezu poskytuje polymer s vyšší molekulovou hmotností než vzniká pouhým smícháním $B(C_6F_5)_3$ s MMAO-3A, jak ukazují nižší hodnoty pro I2 (pokusy 2 až 6 v porovnání s 1 a 7). Navíc katalytický systém s aluminoxanem modifikovaným pentafluorfenylovou skupinou s poměrem Al:Ti 12,8 vykazoval vyšší účinnost než pouhá směs $B(C_6F_5)_3$ s MMAO-3A (pokusy 3, 5, 6 v porovnání s pokusy 1 a 7). A konečně kompozice podle vynálezu se obvykle může používat při poměrech Al : Ti v rozmezí od 6,4 do 12,8, zatímco MMAO-3A byl při těchto nízkých poměrech zcela neúčinný.

P ř í k l a d 3

Podle tohoto příkladu bylo 3,01 gramu methylaluminoxanu (Witco 02794/HL/04) naneseném na oxidu křemičitém suspendováno v 25 mililitrech toluenu. K této suspenzi se přidalo 0,511 gramu $[B(C_6F_5)_3]$ jako suchá pevná látka. Tato směs se míchala po 3 dny. Po této době se pevné složky shromáždily na fritové nuči, třikrát se promyly dávkami 15 mililitrů toluenu a jednou 20 mililitry pentanu a sušily se ve vakuu. Dávka 2 gramů modifikovaného naneseného materiálu se suspendovala v 18 mililitrech pentanu a potom se přidala 1 mililiter 0,1 M roztoku (tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl-N-terc-butylamido]titan(II)(1,3-pentadienu) v pentanu. Po 5 minutách se pevná látka shromáždila na fritové nuči, dvakrát se promyla 10 mililitry pentanu a sušila ve vakuu, aby se získal jako produkt nanesený katalyzátor jako světle zelená pevná látka.

Polymerizace

V podstatě se opakovaly podmínky polymerizace z příkladu 2, přičemž byl použit vzorek 0,1 gramu výše uvedeného naneseného katalyzátoru k přípravě přibližně 200 gramů kopolymeru ethylenu s oktenem při účinnosti katalyzátoru 3,1 kilogramu polymeru/gram Ti. Srovnávací polymerizace pomocí stejného komplexu kovu a naneseného MAO Witco 02794/HL/04 (bez zpracování $[B(C_6F_5)_3]$ za totožných podmínek vykazovala účinnost katalyzátoru 1,5 kilogramu polymeru/gram Ti).

Polymerizace v plynné fázi

Kontinuální polymerizace v plynné fázi se prováděla v reaktoru k provádění reakcí v plynné fázi o objemu 6 litrů, který měl fluidizační pásmo o průměru 50,8 milimetrů a výšce 304,8 milimetrů a pásmo snížené rychlosti o průměru 203,2 milimetrů, připojené přechodovou částí se skosenými stěnami. Typické pracovní podmínky byly teplota v rozsahu 40 až 100 °C při celkovém tlaku od 0,7 do 2,4 MPa a při reakční době až 8 hodin. Monomer, komonomer a další plyny vstupovaly do spodní části reaktoru, kde procházely deskou rozdělující plyn. Proud plynu měl rychlost dvojnásobku až osminásobku minimální než je rychlost pro fluidizaci částic (*Fluidization Engineering, 2nd Ed. D.Kunii a O.Levenspiel, 1991, Butterworth-Heinemann*). Většina suspendovaných pevných látek se oddělila v pásmu snížené rychlosti. Plyny odcházely v horní části pásma snížené rychlosti a procházely prachovým filtrem k odstranění všech jemných částic. Plyny pak procházely přídatným čerpadlem na plyn. Během reakce se ponechaly polymer nahromadit v reaktoru. Během reakce se udržoval konstantní celkový tlak v systému regulací přítoku monomeru do reaktoru. Polymer se odebíral z reaktoru do sběrné nádoby otevřením řady ventilů umístěných na spodku fluidizačního pásma, čímž se polymer odváděl do sběrné nádoby udržované na nižším tlaku než byl tlak v reaktoru. Uváděné tlaky monomeru, komonomeru a dalších plynů odpovídají parciálním tlakům.

V dalším postupu se 0,05 gramu výše připraveného katalyzátoru vložilo v rukávovém boxu v inertní atmosféře do injektoru katalyzátoru. Injektor se vyjmul z rukávového boxu a nasadil se na horní část reaktoru. Katalyzátor se dodával do polovsázkového reaktoru pro reakce v plynné fázi, ve

kterém byl udržován tlak ethylenu (monomeru) 0,65 MPa, pod 1-butenu (monomeru) 14 kPa a tlak dusíku 0,28 MPa. Během provádění procesu byla teplota polymerizace 70° C. Polymerizace probíhala 90 minut. Během reakce se udržoval konstantní celkový tlak v systému regulací přívodu monomeru do reaktoru.

Výtěžek práškového kopolymeru ethylenu a 1-butenu činil 43 gramů, což odpovídá aktivitě 0,22 kg/h HrMPa. Při porovnávací polymerizaci pomocí stejného komplexu kovu a naneseného MAO Witco 02794/HL/04 (bez zpracování $[B(C_6F_5)_3]$ (0,2 gramu) se vyrobilo 16 gramů kopolymeru ethylenu s hexenem, což odpovídá aktivitě 0,06 kilogramu/gram HrMPa.

P ř í k l a d 4

Tris(pentafluorofenyl)bor (5,775 gramu, 11,3 mmolu) se rozpustil v toluenu (100 mililitrů). Přidal se roztok MMAO-3A (11,6 mililitrů roztoku obsahujícího 7,1 % hmotnostních Al) a směs se míchala po dobu 15 minut. Těkavé složky se odstranily za sníženého tlaku a poskytly světle žlutou sklovitou látku. Po několika hodinách při 25° C se přidalo 200 mililitrů toluenu, aby se materiál rozpustil a výsledný roztok se přidal ke 2 gramům oxidu křemičitého (DavisonTM948 od Grace Davison Company), který byl zahříván po dobu 3 hodin na vzduchu při teplotě 250 °C. Směs se 3 dny míchala. Suspenze se zfiltrovala a výsledná pevná látka se promyla 50 mililitry toluenu a usušila ve vakuu. Výtěžek byl 2,9 gramu, $[Al] = 8,2$ % hmotnostních.

V dalším postupu se 1 gram takto zpracovaného nosiče suspenzoval v 10 mililitrech hexanu. Přidaly se

0,2 mililitru 0,2 M roztoku (tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl(N-terc-butylamido)titanium(II) (1,3-pentadienu) ve směsi alkanů a směs se míchala 20 minut, což vedlo k vytvoření pevné zelené fáze a bezbarvého supernatantu. Suspenze se zfiltrovala, promyla 30 mililitry hexanu a usušila ve vakuu, čímž byl získán pevný nanosený katalyzátor. Srovnávací katalyzátor se připravil podobně pomocí MMAO naneseného na nosiči oxidu křemičitém se srovnatelnou koncentrací hliníku, jako byla na nosiči použitým k přípravě výše uvedeného katalyzátoru.

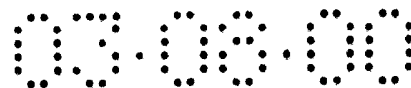
Polymerizace

V podstatě se opakovaly podmínky polymerizace v plynné fázi z příkladu 3, přičemž se použila kompozice naneseného katalyzátoru připraveného výše. Po 90 minutách provozu činil výtěžek suchého sypkého prášku 64,7 gramu, což odpovídá aktivitě 96,7 gramu/gHrBar (0,97.kg.gHrMPa).

Porovnávací katalyzátor vykazoval za stejných podmínek polymerizace aktivitu 3,4 g/gHrBar (0,03 kg/gHrMPa).

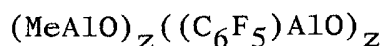
P ř í k l a d 5

V rukávovém boxu se v baňce rozpustil toluenový adukt trispentafluorfenylhliníku (FAAL) (0,25 gramu, 0,403 mmolu, připravený výměnnou reakcí tris(pentafluorofenyl)boru s trimethylhliníkem (TMA) podle technologie z patentu US-A-5 602 269) v 50 mililitrech suchého toluenu a přidal se pevný MAO (0,47 gramu, zahříváný na 80 °C za sníženého tlaku po 8 hodin k odstranění TMA a těkavých složek, 8,06 mmol Al). Tato reakční směs se míchala po dobu 4 hodin při teplotě místnosti a rozpouštědlo se odstranilo za sníženého



tlaku. Zbytek se sušil za sníženého tlaku po dobu několika hodin a získána byla bělavou pevná látka (výtěžek 83 %). Provedla se odpovídající reakce v NMR-rozsahu za použití stejného poměru v NMR trubici J-Younga a reakční složky se plnily v rukávové boxu v toluenu- d_8 . Jak se ukázalo sledováním reakce prostřednictvím NMR studie, výměnná reakce byla v podstatě úplná ve 20 minutách při teplotě místnosti (v reakční směsi nebyl zjistitelný FAAL) a zjistilo se, že produkt je směsí dvou nových druhů: adukt FAAL se stechiometrickým až podstechiometrickým množstvím TMA, empirický vzorec: $((C_6F_5)_z \cdot Al_2(CH_3)_{6-z})$, kde z' je asi 1, a směs aluminooxyoligomerů substituovaných pentafluorfenylovou skupinou a aluminooxyoligomerů substituovaných methylovou skupinou: $[(MeAlO)_z((C_6F_5)AlO)_z]$. Poměr z/z' činil asi 6/1. Poměr obou produktů (sloučenina hliníku/aluminooxysloučenina) byl přibližně 1,2/1. Při delších reakčních dobách nebyly žádné pozorovatelné změny spektra.

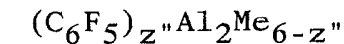
Spektroskopické údaje



Spektrum vykazovalo velmi široké píky pro skupinu AlC_6F_5 rezonující v typické oblasti AlC_6F_5 v ^{19}F NMR.

^{19}F NMR (C_7D_8 , 23 °C):

$\delta = -123,09$ (s, br, 2 F, *o*-F), $-151,15$ (s, br, 1 F, *p*-F), $-160,19$ (s, br, 2 F, *m*-F).



1H NMR (C_7D_8 , 23 °C):

$\delta -0,29$ (s, br, překrývající se se skupinou MeAlO).

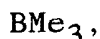
^{19}F NMR (C_7D_8 , 23° C):

$\delta -121,94$ (d, $^3J_{F-F} = 15,3$ Hz, 2 F, *o*-F),

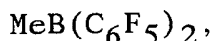
-152,61 (s, br, 1 F, *p*-F), -161,40 (s, br, 2 F, *m*-F).

P ř í k l a d 6

V rukávovém boxu se podle tohoto postupu při teplotě místnosti v 0,7 mililitru toluenu- d_8 rozpustil FAB (0,005 gramu, 0,01 mmolu) a pevný MAO (0,017 gramu po odstranění toluenu a volného TMA vakuovým sušením po dobu 8 hodin, 0,20 mmol Al) a tento podíl se vložil do J-Youngovy NMR-trubice. Po 20 minutovém míchání těchto činidel v NMR trubici byla zaznamenána NMR spektra. V reakční směsi nebyl zjištěn FAB, přičemž byly nalezeny čtyři nové sloučeniny, které vznikly výměnnou reakcí alkyl/aryl B/Al:



^1H NMR (C_7D_8 , 23 °C): δ 0,73 ppm



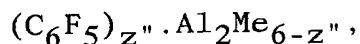
^1H NMR (C_7D_8 , 23 °C): δ 1,39 ppm;

^{19}F NMR (C_7D_8 , 23 °C):

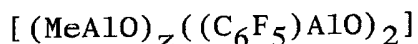
δ - 129,99 (d^3 $J_{\text{f-f}} = 21,4$ Hz, 2 F, *o*-F),

-147,00 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21, 18,3$ Hz, 1 F, *p*-F),

-161,39 (tt, $^3J_{\text{F-F}} = 21,4$ Hz, 2 F, *m*-F)



(údaje NMR přibližně stejné jako v příkladu 5) a



(údaje NMR přibližně stejné jako v příkladu 5).

Po 1,5 hodině reakce při teplotě místnosti nebyly BMe_3 a $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zjistitelné pomocí ^{19}F NMR.

P ř í k l a d 7

V rukávovém boxu byl podle tohoto postupu v baňce

rozpuštěn FAB (0,15 gramu, 0,293 mmolu) v 50 mililitrech suchého toluenu, načež se přidal pevný MMAO (1,70 gramu po odstranění toluenu a volného TMA sušením ve vakuu po dobu 8 hodin, 29,3 mmolu Al). Tato reakční směs se míchala po dobu 2 hodin při teplotě místnosti a rozpouštědlo se odstranilo za sníženého tlaku. Zbytek se sušil ve vakuu po dobu několika hodin a tímto způsobem byla získána bílá pevná látka (výtěžek 85 %). Zjistilo se že produkt je směsí dvou látek: $(C_6F_5)_z Al_2 Me_{6-z}$ s téměř stejnými spektroskopickými údaji, jak bylo popsáno v příkladu 5, přičemž tato látka představovala menšinový produkt a $[(MeAlO)_z ((C_6F_5)AlO)_z]$ jako většinovým produktem. Stanovení přesnějšího poměru produktů se nemohlo provést v důsledku překrývání píků ^{19}F NMR.

Spektroskopické údaje pro $[(MeAlO)_z ((C_6F_5)AlO)_z]$ jsou následující:

1H NMR (C_7D_8 , 23 °C): δ -0,24 (s, br, skupina MeAlO)

$[(MeAlO)_z ((C_6F_5)AlO)_z]$ vykazoval velmi široké píky ($W_{1/2} > 600$ Hz) pro skupinu AlC_6F_5 rezonující v typické oblasti AlC_6F_5 ve spektru ^{19}F NMR.

^{19}F NMR (C_7D_8 , 23 °C): δ -122,1 (s, br, 2 F, *o*-F),
-151,72 (s, br, 1 F, *p*-F), -160,34 (s, br, *m*-F).

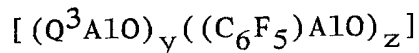
P ř í k l a d 8

Podle tohoto postupu se v rukávovém boxu do baňky vložil MMAO-3A (11,48 mililitru, 0,56 M v heptanu, 6,42 mmolu) a rozpouštědlo se odstranilo za sníženého tlaku, přičemž zbytek se sušil ve vakuu přes noc a poskytl bílou pevnou látku. K této pevné látce se přidala směs

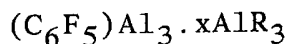
03.08.00

rozpouštědel (20 mililitrů hexanu a 5 mililitrů toluenu) a FAB (0,077 gramu, 0,15 mmolu). Reakční směs se míchala po dobu 4 hodin při teplotě místnosti a rozpouštědlo se odstranilo za sníženého tlaku. Zbytek se sušil za sníženého tlaku po několik hodin a poskytl bílou pevnou látku (výtěžek 85 %). Zjistilo se, že produkt je směsí dvou látek: $[(Q^3AlO)_z(C_6F_5)AlO)_z]$ a $(C_6F_5)_z"AlO^3_{6-z}"$ (kde Q^3 je směsí methylové a isobutylové skupiny a z' je asi 1), jejichž poměry jsou nejasné vzhledem k překrývání píků v ^{19}F NMR.

Spektroskopické údaje:



Spektra vykazují velmi široké píky pro skupinu AlC_6F_5 rezonující v typické oblasti AlC_6F_5 spektra ^{19}F NMR, a obecně viz příklad 7.



1H NMR (C_6D_6 , 23 °C):

δ -0,05 (s, br, $(C_6F_5)_3Al \cdot x$ (trimethylhliník), 0,15 (d), 0,99 (d) a 1,64 (septet) pro $(C_6F_5)_3Al \cdot x$ (triisobutylhliník),

^{19}F NMR (C_6D_6 , 23 °C):

δ - 122,74 (d, 2F, *o*-F), -152,18 (s, br, 1F, *p*-F), -161,09 (s, br, 2F, *m*-F).

Polymerizace

Před zavedením do reaktoru všechny složky procházely kolonami s oxidem hlinitým a dekontaminačním činidlem (katalyzátor Q-5TM od Englehardt Chemicals Inc.). S katalyzátorem a kokatalyzátorem se manipulovalo

03.08.00

v rukávovém boxu pod atmosféru argonu nebo dusíku. Reaktor s míchadlem o objemu 2 litry se naplnil asi 740 gramy rozpouštědla ze směsi alkanů a 118 gramy monomeru 1-oktenu. Vodík se přidal jako činidlo kontrolující molekulovou hmotnost diferenční tlakovou expanzí z přidávací nádržky o objemu 75 mililitrů s tlakem 2070 kPa. Reaktor se zahřál na polymerizační teplotu 130 °C a nasýtil se ethylenem při tlaku 3,4 MPa. Smíchal se katalyzátor ((t-butylamido)-(tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (1,3-pentadien) a kokatalyzátor jako zředěné roztoky v toluenu a směs se přenesla do přidávací nádrže na katalyzátor a vstříkovala se do reaktoru. Podmínky polymerizace se udržovaly po dobu 15 minut a podle potřeby se přidával ethylen. Výsledný roztok se vyjmul z reaktoru a pak se přidalo 10 mililitrů toluenového roztoku, obsahujícího přibližně 67 miligramů stericky bráněného fenolového antioxidantu (IrganoxTM168 od Ciba Geigy Corporation) a 133 miligramů fosforového stabilizátoru (IrgafosTM168 od Ciba Geigy Corporation). Polymery se oddělily sušením ve vakuové sušárně, nastavené na teplotu 140 °C po dobu asi 20 hodin. Hodnoty hustoty se odvodily stanovením hmotnosti polymeru na vzduchu a hmotnosti při ponoření do methylethylketonu. Hodnoty indexu mikrotavení (MMI) se získaly při teplotě 190 °C pomocí přístroje Model CS-127MF-015 od firmy Custom Scientific Instrument Inc. a jsou bezrozměrnými hodnotami, vypočtenými takto:
$$\text{MMI} = 1/(0,00343t - 0,00251), \text{ kde } t = \text{doba v sekundách naměřená přístrojem.}$$
 Výsledky jsou v tabulce 3.

03.08.00

T A B U L K A 3

Pokus	Aktivátor	Katalyzátor/ aktivátor	Exoterma (°C)
CE	$B(C_6F_5)_3$	1,5/1,5	3,5
CE	$B(C_6F_5)_3$	1,5/1,5	1,3
10	příklad 7	2/40	1,5
11	příklad 7	2/200	1,4
12	příklad 7	2/200	1,9
CE	$B(C_6F_5)_3$	2/2	3,4

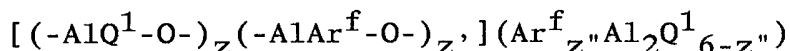
Pokus	Výtěžek (g)	Účinnost (kg polymeru/mg Ti)	Hustota (g/ml)	MMI
CE	32,2	0,45	0,901	3,8
CE	48,7	0,68	0,901	3,9
10	6,2	0,065	0,902	0,4
11	46,0	0,48	0,898	0,2
12	49,8	0,52	0,897	0,1
CE	81,8	0,85	0,898	5,3

CE srovnávací příklad, nikoliv příklad podle vynálezu

* μmol komplexu kovu/ μmol aktivátoru

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice, tvořená směsí Lewisovy kyseliny obsahující hliník, která odpovídá vzorci:



ve kterém:

Q^1 při každém svém výskytu je nezávisle zvoleno ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku,

Ar^f je aromatická fluorovaná hydrokarbylová skupina obsahující 6 až 30 atomů uhlíku,

z je číslo od 1 do 50, výhodně od 1,5 do 40, výhodněji od 2 do 30,

a skupina $(-AlQ^1-O-)$ představuje cyklický nebo lineární oligomer s opakováním jednotek 3 až 30;

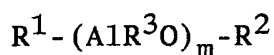
z' je číslo od 1 do 50, výhodně od 1,5 do 40, výhodněji od 2 do 30

a skupina $(AlAr^f-O-)$ představuje cyklický nebo lineární oligomer s opakováním jednotek od 2 do 30; a

z'' je číslo od 0 do 6

a skupina $(Ar^f_z"Al_2Q^1_{6-z})$ je buď tri(fluoroarylhliník), trialkylhliník, nebo adukt tri(fluoroarylhliník)u s podstechiometrickým nebo nadstechiometrickým množstvím trialkylhliníku.

2. Kompozice, vyznačující se tím, že obsahuje aluminoxanovou sloučeninu substituovanou fluorohydrokarbylovou skupinou odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém:

R^1 je při každém svém výskytu nezávisle alifatická nebo aromatická skupina obsahující 1 až 40 atomů uhlíku nebo její fluorovaný derivát;

R^2 je při každém svém výskytu nezávisle alifatická nebo aromatická skupina obsahující 1 až 40 atomů uhlíku nebo její fluorovaný derivát,

nebo v případě cyklického oligomeru R^1 a R^2 spolu vytvářejí kovalentní vazbu;

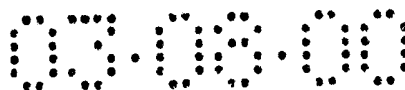
R^3 je při každém svém výskytu navzájem na sobě nezávisle jednovazná fluorovaná organická skupina obsahující 1 až 100 atomů uhlíku nebo R^1 , s podmínkou, že při alespoň jednom svém výskytu v molekule R^3 znamená jednovaznou fluorovanou organickou skupinu obsahující od 1 do 100 atomů uhlíku; a

m je číslo od 1 do 1000.

3. Kompozice podle nároku 2, vyznačující se tím, že zbytkový obsah trialkylboru je nižší než 10,0 % hmotnostních.

4. Katalytický systém pro polymerizaci adičně polymerizovatelných monomerů, vyznačující se tím, že obsahuje v kombinaci komplex kovu ze skupiny 3 až 10 a kompozici podle nároků 1 nebo 3, nebo její reakční produkt.

5. Způsob polymerizace, vyznačující se tím, že se jeden adičně polymerizovatelný monomer nebo více takových monomerů uvede za polymerizačních podmínek do styku s katalytickým systémem podle nároku 4.



6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že tato polymerizace je polymerizací v roztoku.

7. Způsob polymerizace podle nároku 6, vyznačující se tím, že touto polymerizací je kontinuální polymerizace v roztoku.

8. Způsob polymerizace podle nároku 5, vyznačující se tím, že touto polymerizací je polymerizace v plynné fázi, polymerizace ve fluidním loži nebo polymerizace v suspenzi.

9. Způsob polymerizace podle nároku 8, vyznačující se tím, že katalytická kompozice navíc obsahuje nosičový materiál.

10. Způsob polymerizace podle nároku 9, vyznačující se tím, že tímto nosičovým materiálem je oxid křemičitý, který se nechal reagovat s trialkylhliníkem, ve kterém alkylová skupina obsahuje 1 až 10 atomů uhlíku, v množství od 0,1 do 100 mmolů hliníku/gram oxidu křemičitého, a pak se uvedl do styku s kompozicí aktivátoru podle nároku 1, nebo jejím roztokem v dostatečném množství, aby se získal nanesený kokatalyzátor obsahující od 0,1 do 1000 μ molů aktivátoru/gram oxidu křemičitého.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetěčka