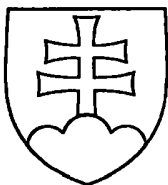


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1351-99

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

**C 08F 10/00,
C 08F 4/60**

- (22) Dátum podania: 30.03.98
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 60/042 638
(32) Dátum priority: 04.04.97
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 16.05.2000
(86) Číslo PCT: PCT/US98/06271, 30.03.98

(71) Prihlasovateľ: The Dow Chemical Company, Midland, MI, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Peil Kevin P., Auburn, MI, US;
Wilson David R., Midland, MI, US;

(74) Zástupca: Patentservis Bratislava, a. s., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Katalytický systém na syntézu polyolefínov s vysokým výťažkom

(57) Anotácia:

Je opísaný katalytický systém na syntézu polyolefínov s vysokým výťažkom a spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov uskutočňovaný v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora pozostávajúcich zo 1. zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča, 2. zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov použitých v celkovom rozsahu 0,1 až 25 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča, 3. aktivátorovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých aktivátorov použitých v rozsahu molárných pomerov celkového množstva mólov aktivátora k celkovému množstvu metalocénového komplexu 0,5 až 2,5, pričom katalytický systém použitý v koncentrácii 0,01 mol až 6 mol a výsledky účinnosti katalyzátora sú aspoň $2,4 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora za hodinu.

Katalytický systém na syntézu polyolefinov s vysokým výťažkom

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka metalocénového katalytického systému na nosiči určeného na syntézu polyolefinov s vysokým výťažkom, spôsobu prípravy katalytického systému, polymerizovaných procesov, ktoré využívajú katalytický systém a polyolefinových polymérov vyrobených polymerizačnými procesmi.

Doterajší stav techniky

V súčasnosti bolo opísaných veľa výhod pri výrobe polyolefinových kopolymérov získaných zavedením metalocénových katalyzátorov. Metalocénové katalyzátory ponúkajú veľa výhod vrátane zlepšenej aktivity v porovnaní s tradičnými Zieglerovými katalyzátormi za daných podmienok. Metalocénové katalyzátory sú často opisované ako vo svojej povahe jednocentrové. Z dôvodov tejto jednocentrovej povahy, polyolefiny vyrábané na týchto katalyzátoroch sú často veľmi jednotné vo svojej molekulovej štruktúre.

Aby boli metalocénové katalyzátory komerčne použiteľné ako katalyzátory na nosiči na reakcie v plynnej fáze, v roztoku alebo v suspenzii, sú použité katalyzátory výhodne vysoko aktívne. Vysoká produktivita katalyzátora v procese polymerizácie je nutná, aby sa znížila cena katalyzátora a aby neboli nutné nákladné procedúry určené na odstránenie zvyškov katalyzátora. Zvyškový obsah v polyméri musí byť dostatočne nízky, aby ho bolo možné nechať v polyméri bez toho, že by spôsoboval nežiadúce problémy buď výrobcovi plastu alebo výrobcovi, ktorý z daného plastu vyrába výrobky alebo konečnému používateľovi takých výrobkov. Pokiaľ sa vysoko aktívny katalyzátor použije na reakcie v plynnej fáze, v roztoku alebo v suspenzii, obsah prechodného kovu v polyméri by mal byť nižší ako 1 diel na milión (ppm) prechodného kovu pri úrovni produktivity väčšej ako 453592 kg (1000000 libier) polyméru na 0,453592 g (1 libru) prechodného kovu.

Jedným zo znakov reaktora na polymerizáciu v plynnej fáze je, že rýchlosť plynu v reaktore je obmedzená tak, aby sa zabránilo nadmernému vynášaniu tuhých častíc z fluidného lôžka, čo sa môže stať, pokiaľ je rýchlosť príliš vysoká. Pokiaľ je rýchlosť plynu príliš nízka, môže dochádzať k zlyhaniu reaktora z dôvodov padania polyméru z lôžka. Pretože je rýchlosť plynu obmedzená, množstvo tepla, ktoré sa môže odobrať počas prevádzky pri daných podmienkach, je tiež obmedzené. Obmedzenie odberu tepla vedie k obmedzeniu rýchlosti produktivity u daného reaktora. Pokusy na zlepšenie produktivity reaktora pre plynú fázu zvýšením rýchlosti dodávania katalyzátora sa často stretávajú s neúspechom z dôvodov obmedzenia pri odvádzaní tepla z reaktora.

Hlavné zlepšenie na výstupe reaktora a čiastočné riešenie obmedzenia pri odoberaní tepla je opísané v U.S. patente 4 543 399, U.S. patente 5 352 749, EP 89691, WO 94/25495 a WO 94/28032, ktoré sú tu uvedené ako odkazy, keď sa do reaktora zavádza prchavá tekutina. Prchavá tekutina sa odparuje na horúcom fluidnom lôžku na plyn, ktorý sa mieša s fluidným plynom. Odparená tekutina vychádza v hornej časti reaktora ako časť recyklovaného plynu a prechádza cez tepelný výmeník recyklačnej slučky. Odparená tekutina kondenzuje v tepelnom výmeníku a potom sa vracia do reaktora ako prchavá tekutina.

Prakticky sa komerčné polyméry vyrábané v plynnej fáze vyrábajú s použitím monomérov, ktoré pozostávajú z 2 až 8 atómov uhlíka, pretože pre α -olefiny s vyšším počtom atómov uhlíka sú v reaktore možné nižšie koncentrácie. Tradičné Zieglerove katalyzátory nie sú predovšetkým vhodné alebo účinné, pokiaľ sa do polymérov použijú α -olefinové monoméry s väčším počtom atómov uhlíka. Do dnešného dňa neboli opísané vysoko aktívne a vysoko účinné metalocénové katalyzátory na nosiči, ktoré sú veľmi rýchle pri zabudovávaní α -olefinových komonomérov do polyméru.

Do dnešného dňa boli opísané metalocénové katalyzátory na nosiči použiteľné na výrobu polyolefinových homopolymérov a kopolymérov v plynnej fáze a v suspenzii s účinnosťou nižšou ako 50000000 gramov polyméru/mol katalyzátora/hodina pre

katalyzátory založené na zirkóne a 24000000 gramov polyméru/mol katalyzátora/hodina pre katalyzátory založené na titáne, pokiaľ nie sú katalyzátory použité s veľkým podielom kokatalyzátora. Bol opísaný široký rad dávkovania a koncentrácií metalocénových katalyzátorov bez zrejmeého trendu. Skutočne, vďaka nejednotnosti v konvenciách pri udávaní výsledkov a nepresnosti v definíciách rôznych pojmov vo vynálezoch sa zdá byť malý vzťah medzi použitím rôznych skupín metalocénových komplexov alebo ich optimálnym množstvom pre rôzne použité premenné pri výrobe.

Podstata vynálezu

Existuje potreba katalytického systému na nosiči na polymerizáciu olefinov, ktorý sa môže použiť účelne, účinne a ekonomicky na polymerizáciu olefinov alebo kopolymerizáciu etylénu alebo propylénu s vyššími α -olefinmi, ktoré pozostávajú z 3 až 20 atómov uhlíka pri reakcii v plynnej fáze a v suspenzii.

Prekvapivo sme zistili, že pre metalocénové katalyzátory na nosiči pripravené tak, že obsahujú 25 μ mol metalocénu/gram nosiča, a relatívne nízky pomer kokatalyzátor/katalyzátor, sú merané účinnosti trvalo väčšie ako 50000000 gramov polyméru/mol katalyzátora/hodina pre katalyzátory založené na zirkóne a 24000000 gramov polyméru/mol katalyzátora/hodina pre katalyzátory založené na titáne a v uprednostňovanom uskutočnení sú väčšie ako 50000000 gramov polyméru/mol katalyzátora/hodina pre katalyzátory založené na titáne. Tento jav nezávisí na voľbe metalocénu, voľbe kokatalyzátora, voľbe nosiča a spôsobe prípravy nosiča alebo spôsobe prípravy použitého katalyzátora alebo spôsobe aktivácie katalyzátora alebo spôsobe dodávania pripraveného katalyzátora do reaktora.

V jednom uskutočnení predkladaný vynález poskytuje spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, čím vzniká polymér, spôsob uskutočňovaný v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu

olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora pozostávajúcich zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov použitých v celkovom rozsahu množstva 0,1 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až 25 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča,
- 3) aktivátorovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých aktivátorov použitých v rozsahu molárnych pomerov celkového množstva mólov aktivátora k celkovému množstvu metalocénového komplexu 0,5 až 2,5,

kde je katalytický systém použitý v koncentrácii v rozsahu 0,01 mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru až 6 mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru a výsledky účinnosti katalyzátora sú najmenej $2,4 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

V ďalšom uskutočnení predkladaný vynález poskytuje spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, čím vzniká polymér, spôsob uskutočňovaný v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizácie olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora, ktoré pozostávajú zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov, ktoré všetky obsahujú ako centrálny atóm titán, použitých v celkovom rozsahu množstva 0,1 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až 25 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča,
- 3) aktivátorovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých aktivátorov použitých v rozsahu molárnych pomerov celkového množstva mólov aktivátora k celkovému množstvu metalocénového komplexu 0,5 až 2,5,

kde výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $0,6 \times 10^6$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

V ďalšom uskutočnení predkladaný vynález poskytuje spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, čím vzniká polymér, spôsob uskutočňovaný v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora, ktoré pozostávajú zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov, ktoré obsahujú ako centrálny atóm titán vo formálnom oxidačnom stave 2+, použitých v celkovom rozsahu množstva $0,1 \mu\text{mol}$ metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až $25 \mu\text{mol}$ metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča,
- 3) aktivátorovej zložky,

kde výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $0,6 \times 10^6$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

Predkladaný vynález tiež poskytuje katalytický systém určený na polymerizáciu olefinov vyrobený zo zložiek katalyzátora, ktoré pozostávajú zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu a
- 3) aktivátorovej zložky,

kde sa zložka metalocénového komplexu používa v rozsahu množstva $0,1 \mu\text{mol}$ metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až $25 \mu\text{mol}$ metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča, kokatalyzátor alebo aktivátorová zložka sa používa v rozsahu molárnych pomerov k zložke metalocénového komplexu $0,5$ až $2,5$ a pokiaľ je katalytický systém použitý v reaktore na polymerizáciu jedného alebo viacerých olefinových monomérov tak, že vzniká polymér, katalytický systém sa používa v

koncentracii 0,01 mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru až 6 mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru a výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $0,6 \times 10^6$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

Dôležitý aspekt spôsobu podľa predkladaného vynálezu je, že poskytuje rovnováhu rôznych prvkov katalytického systému s prvkami spôsobu polymerizácie, čo vedie k tomu, že je možné zlepšiť - maximalizovať katalytickú účinnosť katalytického systému. Jedným aspektom predkladaného vynálezu je poskytnúť spôsob na maximalizáciu účinnosti katalytického systému určeného na polymerizáciu olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, čím vzniká polymér, keď sa tento spôsob uskutočňuje v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizácie olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora, ktoré pozostávajú zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu a
- 3) aktivátorovej zložky,

kde sa zložka metalocénového komplexu používa v rozsahu množstva, vyjadrené v hmotnosti zložky metalocénového komplexu relatívne k hmotnosti zložky materiálu nosiča, a aktivátorová zložka sa používa v rozsahu molárnych pomerov aktivátorovej zložky k zložke metalocénového komplexu a katalytický systém sa používa v rozsahu koncentrácií katalyzátora tak vyváženým spôsobom, že sa maximalizuje katalytická účinnosť vyjadrená v hmotnosti polyméru vyrobeného na hmotnosť katalyzátora za hodinu.

V ďalšom uskutočnení predkladaný vynález poskytuje katalytický systém, ktorý pozostáva z:

- a) metalocénovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov nesených na individuálnych metalocénových nosičoch alebo bežnom metalocénovom nosiči a

- b) kokatalyzátorovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých kokatalyzátorov alebo aktivátorov nesených na individuálnych kokatalyzátorových nosičoch alebo bežnom kokatalyzátorovom nosiči, keď prinajmenšom jeden z kokatalyzátorov alebo aktivátorov je nealumoxánový kokatalyzátor alebo aktivátor.

Údaje uvedené v tabuľke 1 opisujú rôzne odkazy, ktoré sú všetky zahrnuté ako odkazy do predkladaného vynálezu, pričom sa týkajú použitia metalocénových katalyzátorov na nosiči použiteľných na výrobu polyolefinových homo- a kopolymérov výrobnými postupmi v plynnej fáze, v suspenzii a v roztoku. Napriek rôznym dávkam metalocénu v rozsahu 2 $\mu\text{mol/g}$ až 625 $\mu\text{mol/g}$ oxidu kremičitého, pomeroch kokatalyzátor/katalyzátor 1,2 až viac ako 400 a koncentráciách katalyzátora v reaktore (keď reaktor je definovaný ako spojené objemy polymerizačnej zóny a priestoru hlavy na reakcie v roztoku alebo v suspenzii) $0,2 \times 10^6$ mol katalyzátora/mol monoméru až 200×10^6 mol katalyzátora/mol monoméru, uvádzané účinnosti katalyzátora sú nižšie ako 24000000 gramov polyméru/mol katalyzátora/hodina, s výnimkou použitia veľmi vysokých dávok katalyzátora a/alebo veľmi vysokého pomeru kokatalyzátora ku katalyzátoru. Z týchto odkazov nie je zrejмый žiadny trend vzťahu medzi týmito faktormi.

Tabuľka 1: Vybrané príklady pre plynú fázu

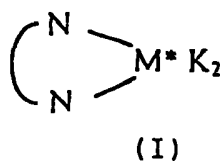
dokument	μmol /g nosiča	kovu /katalyzátor	mol monoméru $\times 10^6$	katalyzátor- g /mol katalyzátora /hodina	polyméru /mol typ použitého reaktora pre príklady
US 5 466 649	50-112 $\mu\text{mol/g}$	> 300	neznáme	9,1-82 MM	plynná fáza
PCT 96/18661	55 $\mu\text{mol/g}$	> 100	15,6	< 27,4 MM	suspenszia
US 5 470 993	8-33 & 625 $\mu\text{mol/g}$	1,2-3,0	> 0,26	< 24 MM	plynná fáza
US 5 405 922	44 & 65 $\mu\text{mol/g}$	> 200	neznáme	45-64 MM	plynná fáza
PCT 95/07942	8-94 $\mu\text{mol/g}$	1,2-3,0	> 0,104	< 24 MM	plynná fáza
US 5 057 475	34-70 $\mu\text{mol/g}$	> 100	> 217	< 3,6 MM	suspenszia
US 4 897 455	65-115 $\mu\text{mol/g}$	> 20	> 43	< 9,1 MM	plynná fáza
PCT 94/03509	65 $\mu\text{mol/g}$	> 200	neznáme	13,7 MM	plynná fáza
PCT 94/03506	6 & 43 $\mu\text{mol/g}$	> 20	> 82	< 13,7 MM	suspenszia
PCT 91/01337	63-67 $\mu\text{mol/g}$	> 100	neznáme	< 1,8 MM	plynná fáza
PCT 94/26793	51-54 $\mu\text{mol/g}$	> 300	> 8,6	< 45,6 MM	suspenszia
PCT 94/21691	2 & 35 $\mu\text{mol/g}$	> 200	> 0,269	520 MM w/ 2 $\mu\text{m/g}$	suspenszia
US 5 362 824	68 $\mu\text{mol/g}$	> 30	neznáme	720-1186 MM	suspenszia
US 5 474 962	22-34 $\mu\text{mol/g}$	> 250	34	< 18,2 MM	plynná fáza
US 5 124 418	66 $\mu\text{mol/g}$	> 400	7	< 22,8 MM	plynná fáza
SRI report #174	Ti-Mg Ziegler	N/A	5.0	6,000 lb. PE/lb. katalyzátora	plynná fáza
EP 578 838	0,5-5,5	2000	7	9,1-36,5 MM	suspenszia

Všetky odkazy v predkladanom vynáleze, ktoré sa týkajú prvkov alebo kovov, ktoré patria do určitej skupiny periodickej tabuľky prvkov, sú publikované a ich autorské práva vlastní CRC Press, Inc., 1989. Tiež akýkoľvek odkaz, ktorý sa vzťahuje týka ku skupine alebo k skupinám, sa týka skupiny alebo skupín tak, ako sú uvedené v periodickej tabuľke prvkov použitej v systéme IUPAC pre číslovanie skupín.

Predkladaný vynález poskytuje spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, čím vznikne polymér, keď sa tento proces uskutočňuje v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý pozostáva zo:

- 1) zložky metalocénového komplexu,
- 2) aktivátorovej zložky a
- 3) zložky materiálu nosiča.

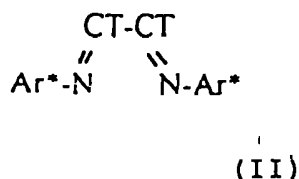
Vhodné metalocénové komplexy na použitie v zložke metalocénového komplexu podľa predkladaného vynálezu zahŕňajú akúkoľvek zlúčeninu alebo komplex kovov zo skupiny 3 až 10 periodickej tabuľky prvkov, ktoré sa môžu aktivovať na inzerciu olefinu a polymerizáciu prítomnosťou aktivátora alebo použitím spôsobov na aktiváciu. Tieto metalocénové komplexy sú pred aktiváciou slabé katalyzátory alebo dokonca pred aktiváciou nevykazujú žiadnu katalytickú aktivitu. V diskusii v predkladanom vynáleze, sa metalocénové komplexy podrobujú aktivácii v katalytickom systéme podľa predkladaného vynálezu prípadne sa označujú jednoducho ako katalyzátory. Príklady zahŕňajú diiminové deriváty kovu zo skupiny 10 všeobecného vzorca (I):



kde



zodpovedá skupine všeobecného vzorca (II):



M' je Ni(II) alebo Pd(II),

K je uhlíkovodík,

Ar' je aryl, najmä 2,6-diizopropylfenyl, 2,6-dimetylfenyl, 2,6-di-terc.-butylfenyl alebo 2,6 difenylfenyl a

T je nezávisle vybrané zo skupiny, ktorá pozostáva z vodíka, C₁ až C₄ alkylu alebo fenylu alebo dvoch skupín T, ktoré spolu s dvomi uhlíkovými skupinami tvoria kondenzovaný cyklický systém, najmä 1,8-naftaléndienyl.

Niektoré z predchádzajúcich katalyzátorov sú opísané v práci M. Brookhart, a kol. v J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 až 6415 (1995) ako aktívne polymerizačné katalyzátory najmä pre polymerizáciu α-olefínov, buď samostatne alebo v kombinácii s polárnymi komonomérmi, ako sú alkylakryláty a alkylmetakryláty. V uskutočnení predkladaného vynálezu sa teraz zistilo, že predchádzajúce katalyzátory sú tiež účinné na použitie pri polymerizácii vinylchloridového monoméru.

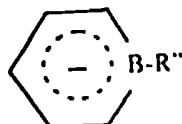
Prídavné katalyzátory zahŕňajú deriváty skupín 3, 4, 5, 6, 7, 8 alebo 9 alebo lantanoidy, ktoré sú vo formálnom oxidačnom stave +2, +3 alebo +4. Uprednostňované zlúčeniny zahŕňajú komplexy kovov, ktoré obsahujú 1 až 3 π-viazané aniónové ligandové skupiny. Príklady takých π-viazaných aniónových ligandových skupín sú konjugované alebo nekonjugované, cyklické alebo necyklické dienylové skupiny, alylové skupiny, borátobenzénové skupiny a arénové skupiny. Pojem "π-viazaný" znamená, že ligandová skupina je viazaná k prechodnému kovu prostredníctvom π-väzby.

Každý atóm v delokalizovanej π-viazanej skupine je prípadne nezávisle substituovaný zvyškom vybraným zo skupiny,

ktorá pozostáva z vodíka, halogénu, uhľovodíka, halogénuhľovodíka, uhľovodíka substituovaného kovovým zvyškom, kde je kovový zvyšok vybraný zo skupiny 14 periodickej tabuľky prvkov a také uhľovodíkové zvyšky alebo zvyšky uhľovodíka substituovaného kovom sú ďalej substituované skupinou s obsahom heteroatómu zo skupiny 15 alebo 16. Do termínu "uhľovodík" patria C_1 až C_{20} priame, rozvetvené a cyklické alkylové zvyšky, C_6 až C_{20} aromatické zvyšky, C_7 až C_{20} alkylom substituované aromatické zvyšky a C_7 až C_{20} arylom substituované alkylové zvyšky. Navyše dva alebo viacero takých zvyškov prípadne dohromady tvoria kondenzovaný cyklický systém, hydrogenovaný kondenzovaný cyklický systém alebo metalocyklus s kovom. Vhodné uhľovodíkom substituované organokovové zvyšky zahŕňajú mono-, di- a trisubstituované organokovové zvyšky prvkov skupiny 14, kde každá z uhľovodíkových skupín obsahuje 1 až 20 atómov uhlíka. Príklady vhodných uhľovodíkom substituovaných organokovových zvyškov zahŕňajú trimetylsilyl, trietylsilyl, etyldimetylsilyl, metyldietylsilyl, trifenylgermyl a trimetylgermyl. Príklady skupín s obsahom heteroatómu zo skupiny 15 alebo 16 zahŕňajú amín, fosfín, éter alebo tioéter alebo ich dvojitá väzbové deriváty, napríklad amid, fosfid, uhľovodíkoxy, uhľovodíktio alebo tioétery viazané k prechodnému kovu alebo lantanoidu a viazané k uhľovodíkovej skupine alebo k uhľovodíkom substituovanej kov obsahujúcej skupine.

Príklady vhodných aniónových, delokalizovaných π -viazaných skupín zahŕňajú cyklopentadienylové, indenyllové, fluorenylové, tetrahydroindenyllové, tetrahydrofluorenylové, oktahydrofluorenylové, pentadienylové, cyklohexadienylové, silacyklohexadienylové, alylové, dihydroantracenylové, hexahydroantracenylové, dekahydroantracenylové a borátobenzénové skupiny rovnako ako ich C_1 až C_{10} uhľovodíky substituované alebo C_1 až C_{10} uhľovodíky substituovaným silylom substituované deriváty. Uprednostňované aniónové delokalizované π -viazané skupiny sú cyklopentadienyl, pentametylcyklopentadienyl, tetrametylcyklopentadienyl, trimetylsilylcyklopentadienyl, indenyl, 2,3-dimetylindenyl, fluorenyl, 2-metylindenyl, 2-metyl-4-fenylindenyl, tetrahydrofluorenyl, tetrahydroindenyl, cyklohexadienyl a silacyklohexadienyl.

Borátobenzény sú aniónové ligandy, ktoré sú bórovými analógmi benzénu. Sú už v danej problematike známe a boli opísané v práci G. Herbericha a kol. v Organometallics, 14, 1, 471 až 480 (1995). Uprednostňované borátobenzény zodpovedajú zlúčenine všeobecného vzorca (III):



(III)

kde R'' je vybrané zo skupiny, ktorá pozostáva z uhľovodíka, silylu alebo germylu, keď R'' obsahuje až 20 nevodíkových atómov.

Vhodná skupina katalyzátorov sú komplexy prechodných kovov zodpovedajúce skupine všeobecného vzorca (IV):



alebo jej dimér,

kde

L je aniónová delokalizovaná π -viazaná skupina, ktorá je viazaná k M a obsahuje až 50 nevodíkových atómov, nepovinne sú dve skupiny L spojené spolu tak, že tvoria mostíkovú štruktúru a ďalej je nepovinne jedno L viazané k X alebo dokonca ešte ďalej je nepovinne jedno L viazané k X',

M je kov zo skupiny 4 periodickej tabuľky prvkov vo formálnom oxidačnom stupni +2, +3 alebo +4,

X je nepovinne dvojväzbový substituent, ktorý pozostáva až z 50 nevodíkových atómov, ktorý spolu s L tvorí metalocyklus s M,

X' je nepovinne neutrálna Lewisova zásada, ktorá pozostáva až z 20 nevodíkových atómov,

X'' je jednoväzbová aniónová skupina, ktorá pozostáva až zo 40 nevodíkových atómov, nepovinne sú dve skupiny X'' kovalentne viazané k sebe tak, že tvoria dvojväzbovú dianiónovú skupinu, ktorej obidve väzby vedú k M, alebo nepovinne sú dve skupiny X'' kovalentne viazané spolu k sebe tak, že tvoria neutrálny, konjugovaný alebo nekonjugovaný dién, ktorý je π -viazaný k M (kde M je v oxidačnom stave +2) alebo ďalej je jedno alebo

viacero X'' a jedno alebo viacero X' sú viazané k sebe tak, že tvoria skupinu, ktorá je kovalentne viazaná k M a koordinovaná k nemu pomocou funkcie Lewisovej zásady,

l je 0, 1 alebo 2,

m je 0 alebo 1,

n je číslo 1 až 3,

p je celé číslo 0 až 3 a

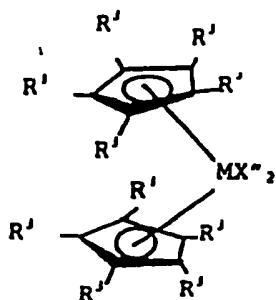
súčet $l+m+p$ je rovný formálnemu oxidačnému stupňu M s tou výnimkou, keď dve skupiny X'' spolu tvoria neutrálny konjugovaný alebo nekonjugovaný dién, ktorý je π -viazaný k M, keď súčet $l+m$ je rovný formálnemu oxidačnému stupňu M.

Uprednostňované komplexy zahŕňajú tie, ktoré obsahujú jednu alebo dve skupiny L. Komplexy, ktoré obsahujú dve skupiny L zahŕňajú tie, ktoré obsahujú mostíkovú skupinu spájajúcu dve skupiny L. Uprednostňované mostíkové skupiny sú tie, ktoré zodpovedajú všeobecnému vzorcu (V):

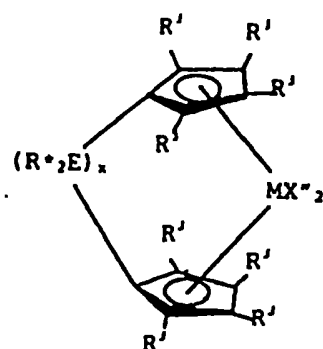


kde E je kremík, germánium, cín alebo uhlík, R^* je nezávisle vodík alebo skupina vybraná zo silylu, uhľovodíka, uhľovodíkoxyly a ich kombinácií, keď R^* pozostáva až z 30 atómov uhlíka alebo kremíka a x je 1 až 8. Výhodne je R^* nezávisle metyl, etyl, propyl, benzyl, terc.-butyl, fenyl, metoxyl, etoxyl alebo fenoxyl. Výhodne je x 1 alebo 2.

Príklady komplexov, ktoré obsahujú dve skupiny L, sú zlúčeniny všeobecného vzorca (VI) a (VII):



(VI)



(VII)

kde

M je zirkón, zirkón alebo hafnium, výhodne zirkón alebo hafnium vo formálnom oxidačnom stupni +2 alebo +4,

R^3 je v každom prípade nezávisle vybrané zo skupiny, ktorá pozostáva z vodíka, uhľovodíka, uhľovodíkoxyly, silyly, germyly, kyanoskupiny, halogénu a ich kombinácií (najmä uhľovodíkoxysilyl a halogénuhľovodík), keď R^3 pozostáva až z 20 nevodíkových atómov alebo susedné R^3 skupiny dohromady tvoria dvojväzbový derivát (t.j. uhľovodíkdyl, siladiyl alebo germadiyl), ktorý tvorí kondenzovaný cyklický systém a

X'' je nezávisle aniónový ligand, ktorý pozostáva až zo 40 nevodíkových atómov, alebo dve skupiny X'' tvoria dohromady dvojväzbový aniónový ligand, ktorý pozostáva až zo 40 nevodíkových atómov, alebo spolu tvoria konjugovaný dién, ktorý pozostáva zo 4 až 30 nevodíkových atómov, tvoriaci π -komplex s M, kde M je vo formálnom oxidačnom stupni +2 a

R' , E a x zodpovedajú definícii, ktorá už bola uvedená.

Predchádzajúce kovové komplexy sú predovšetkým vhodné na prípravu polymérov, ktoré majú stereoregulárnu molekulovú štruktúru. Pri takej funkcii sa uprednostňuje, aby komplex mal C_s symetriu alebo mal chirálnu, stereorigidnú štruktúru. Príklady prvého typu sú zlúčeniny, ktoré majú rozdielne delokalizované π -viazané systémy, ako je jedna cyklopentadienylová skupina a jedna fluorenylová skupina. Podobné systémy založené na Ti (IV) alebo Zr (IV) boli opísané na prípravu syndiotaktického olefinového polyméru v práci Ewen, a kol., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 až 6256 (1980). Príklady chirálnych štruktúr zahŕňajú racemické bis-indenylové komplexy. Podobné systémy založené na Ti (IV) alebo Zr (IV) boli opísané na prípravu izotaktických olefinových polymérov v práci Wild a kol., J. Organomet. Chem., 232, 233 až 247 (1982).

Príklady premostených ligandov s obsahom dvoch π -viazaných ligandov sú: (dimetylsilylbis(cyklopentadienyl)), metylfenylsilylbis(metylcyklopentadienyl)), (difenylsilylbis(etylcyklopentadienyl)), (dimetylsilylbis(terc.-butylcyklopentadienyl)), dimetylsilylbis(tetrametylcyklopentadienyl)), (dimetylsilylbis-

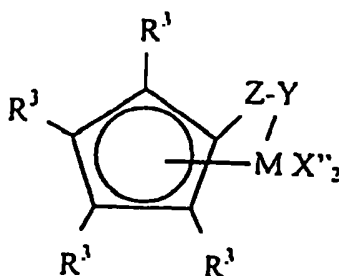
(indelyl)), (dimetylsilylbis(tetrahydroindenyl)), (dimetylsilylbis(fluorenyl)), (dimetylsilylbis(tetrahydrofluorenyl)), (dimetylsilylbis(2-metyl-4-fenylindenyl)), (dimetylsilylbis(2-metylindenyl)), (dimetylsilylcyklopentadienylfluorenyl), dimetylsilylcyklopentadienyloktahydrofluorenyl), dimetylsilylcyklopentadienyltetrahydrofluorenyl), (1,1,2,2-tetrametyl-1,2-disilylbiscyklopentadienyl), 1,2-bis(cyklopentadienyl)etán a (izopropylidencyklopentadienylfluorenyl).

Uprednostňované skupiny X'' sú vybrané z vodíka, uhľovodíka, uhľovodíkoxydu, halogénu, amidu, siloxydu, fosfidu, silylu, germylu, halogénuhľovodíka, halogénsilylu, silyluhľovodíka a aminouhľovodíka alebo dve skupiny X'' tvoria dohromady dvojväzbový derivát konjugovaného diénu alebo inak tvoria dohromady neutrálny π -viazaný konjugovaný dién. Najuprednostňovanejšie skupiny X'' sú C_1 až C_{20} uhľovodíkové skupiny.

Ďalšia skupina kovových komplexov používaných podľa predkladaného vynálezu zodpovedá zlúčenine všeobecného vzorca (IV) alebo jej diméru, kde X je dvojväzbový substituent, ktorý pozostáva až z 50 nevodíkových atómov, ktoré dohromady s L tvoria s M metalocyklus alebo kde jedno X' je viazané ako k L tak k M .

Uprednostňované dvojväzbové substituenty X zahŕňajú skupiny, ktoré pozostávajú až z 30 nevodíkových atómov, ktoré obsahujú prinajmenšom jeden atóm, ktorý je kyslík, síra, bór alebo člen skupiny 14 periodickej tabuľky prvkov priamo pripojené k delokalizovanej π -viazanej skupine a odlišný atóm vybraný zo skupiny, ktorá pozostáva z dusíka, fosforu, kyslíka alebo síry, ktorý je kovalentne viazaný k M .

Uprednostňovaná skupina takých komplexov koordinujúcich kov zo skupiny 4, ktoré sa používajú podľa predkladaného vynálezu, zodpovedá zlúčenine všeobecného vzorca (VIII):



(VIII)

kde

M je titán alebo zirkón vo formálnom oxidačnom stupni +2 alebo +4,

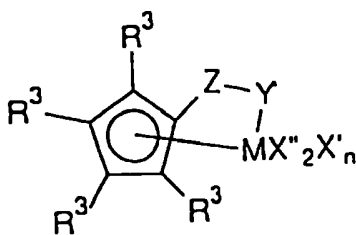
R^3 je nezávisle vybrané zo skupiny, ktorá pozostáva z vodíka, uhľovodíka, silylu, germylu, kyanoskupiny, halogénu a ich kombinácií, keď R^3 pozostáva až z 20 nevodíkových atómov alebo susedné skupiny R^3 spolu tvoria dvojväzbový derivát (t.j. uhľovodíkdiyl, siladiyl alebo germadiyl), ktorý tvorí kondenzovaný cyklický systém a

každé X'' je vodík, uhľovodík, uhľovodíkoxyl, siloxyl, amid, fosfid, halogén alebo silyl, pričom táto skupina pozostáva až z 20 nevodíkových atómov, alebo dve skupiny X'' dohromady tvoria neutrálny C_5 až C_{30} konjugovaný dién alebo dvojväzbový dién alebo jeho dvojväzbový derivát,

Y je $-O-$, $-S-$, $-NR^+-$, $-PR^+-$ a

Z je SiR^2_2 , CR^2_2 , $SiR^2_2SiR^2_2$, $CR^2_2CR^2_2$, $CR^2=CR^2$, $CR^2_2SiR^2_2$ alebo GeR^2_2 , kde R^2 zodpovedá definícii, ktorá už bola uvedená.

Ďalšou uprednostňovanou skupinou komplexov koordinujúcich kov skupiny 4, ktoré sa používajú podľa predkladaného vynálezu, kde jedno X' (ilustrované pomocou $Z-Y'$) je viazané ako k L a M zodpovedajú zlúčenine všeobecného vzorca (IX):



(IX)

kde

M je titán vo formálnom oxidačnom stupni +3,

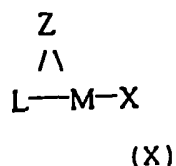
R^3 je nezávisle vybrané zo skupiny, ktorá pozostáva z vodíka, uhľovodíka, silylu, germylu, kyanoskupiny, halogénu a ich kombinácií, keď R^3 pozostáva až z 20 nevodíkových atómov alebo susedné skupiny R^3 spolu tvoria dvojväzbový derivát (t.j. uhľovodíkdiyl, siladiyl alebo germadiyl), ktorý tvorí kondenzovaný cyklický systém a

každé X' je uhľovodík, uhľovodíkoxyľ, vodík, siloxyl, amid, fosfid, halogén alebo silyľ, pričom táto skupina pozostáva až z 20 nevodíkových atómov,

Y' je -OR'-, -SR'-, -NR'-, -PR'-,

Z je SiR', CR', SiR'SiR', CR'CR', CR'=CR', CR'SiR' alebo GeR', kde R' zodpovedá definícii, ktorá už bola uvedená, a n je číslo 10 až 3.

Predovšetkým uprednostňovaná skupina komplexov prechodných kovov určených na použitie v katalyzátoroch podľa predkladaného vynálezu sú opísané v U.S. patente č. 5 470 993, ktorý je tu uvedený ako odkaz, je skupina zodpovedajúca zlúčenine všeobecného vzorca (X):



kde

M je titán alebo zirkón vo formálnom oxidačnom stupni +2,

L je skupina, ktorá obsahuje cyklický delokalizovaný aniónový π -systém, cez ktorý je táto skupina viazaná k M, a táto skupina je zároveň viazaná k Z,

Z je skupina viazaná k M cez σ -väzbu, ktorá obsahuje bór a členy skupiny 14 periodickej tabuľky prvkov a tiež obsahuje prvok vybraný zo skupiny, ktorá pozostáva z dusíka, fosforu, síry a kyslíka, keď táto skupina pozostáva až zo 60 nevodíkových atómov, a

X je neutrálny konjugovaný alebo nekonjugovaný dién, nepovinne substituovaný jednou alebo viacerými skupinami vybranými z uhľovodíkových alebo trimetylsilylových skupín, keď toto X pozostáva až zo 40 atómov uhlíka a tvorí π -komplex s M.

Ilustratívne komplexy s kovmi skupiny 4, ktorá sa môže použiť pri uskutočňovaní predkladaného vynálezu, zahŕňajú:

cyklopentadienyltitántrimetyl, cyklopentadienyltitántrietyl, cyklopentadienyltitántriizopropyl, cyklopentadienyltitántrifenyl, metylcyklopentadienyltitántribenzyl, pentametylcyklopentadienyltitán-2,4-dimetylpentadienyl, cyklopentadienyltitán-2,4-dimetylpentadienyl.trietylfosfín, cyklopentadienyltitán-2,4-dimetylpentadienyl.trimetylfosfín, cyklopentadienyltitándimetylmetoxid, cyklopentadienyltitándimetylchlorid, pentametylcyklopentadienyltitántrimetyl, indenyltitántrimetyl, 2-metylindenyltitántrietyl, 2-fenylindenyltitántripropyl, 3-metylindenyltitántrifenyl, tetrahydroindenyltitántribenzyl, tetrametylcyklopentadienyltitántriizopropyl, pentametylcyklopentadienyltitántribenzyl, pentametylcyklopentadienyltitándimetylmetoxid, pentametylcyklopentadienyltitándimetylchlorid, bis(η^5 -2,4-dimetylpentadienyl)titán, bis(η^5 -3-metylpentadienyl)titán.trimetylfosfín, bis(η^5 -1,5-bis(trimetylsilyl)pentadienyl)titán.trietylfosfín, oktahydrofluorenyltitántrimetyl, tetrahydroindenyltitántrimetyl, tetrahydrofluorenyltitántrimetyl, (terc.-butylamid)-(1,1-dimetyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalenyl)dimetylsilántitándimetyl, (terc.-butylamid)-(1,1,2,3-tetrametyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalenyl)dimetylsilántitándimetyl, (cyklohexylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitándibenzyl, (terc.-butylamid)-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitándimetyl, (terc.-butylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-etándiyltitándimetyl, (terc.-butylamid)(tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilántitándimetyl, (terc.-butylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(III)2-(dimetylamín)benzyl, (terc.-butylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(III)alyl, (izopropylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(III)2,4-dimetylpentadienyl, (terc.-butylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(II)1,4-difenyl-1,3-butadién, (terc.-butylamid)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(II)1,3-pentadién, (terc.-butylamid)(2-metylindenyl)dimetylsilántitán(II)1,4-difenyl-1,3-butadién, (cyklododecylamid)(2-metylindenyl)dimetylsilántitán(II)-2,4-hexadién, (terc.-butylamid)(2-metylindenyl)dimetylsilántitán(IV)2,3-dimetyl-1,3-butadién, (anilid)(2-metylindenyl)dimetylsilántitán(IV)izoprén, (etylamid)(2-metylindenyl)dimetylsi-

lántitán(III)2-(dimetylamín)benzyl, (terc.-butylamid) (2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(IV)2,3-dimetyl-1,3-butadién, (cyklohexylamid) (2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(III)2-(dimetylamín)benzyl, (terc.-butylamid) (2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(IV)dimetyl(metylamid)-(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(IV)dibenzyl, (anilid) (2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(IV)1,3-butadién, (terc.-butylamid) (2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(II)1,3-pentadién, (terc.-butylamid)-(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilántitán(II)1,4-difenyl-1,3-butadién, (anilid) (2-metylindenyl)dimetylsilántitán(II)1,3-pentadién, (terc.-butylamid) (2-metylindenyl)dimetylsilántitán(IV)-dimetyl, (terc.-butylamid) (2-metylindenyl)dimetylsilántitán(III)2-(dimetylamín)benzyl, (terc.-butylamid) (2-metyl-4-fenylindenyl)dimetylsilántitán(II)1,4-difenyl-1,3-butadién, (terc.-butylamid) (2-metyl-4-fenylindenyl)dimetylsilántitán(II)1,3-pentadién, (cyklohexylamid) (2-metyl-4-fenylindenyl)dimetylsilántitán(II)2,4-hexadién, (terc.-butylamid) (tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(IV)1,3-butadién, (terc.-butylamid) (tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(III)2-(dimetylamín)benzyl, (terc.-butylamid) (tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(IV)izoprén, (terc.-pentylamid)-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(II)1,4-dibenzyl-1,3-butadién, (terc.-butylamid) (tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(II)2,4-hexadién, (terc.-butylamid)-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(II)3-metyl-1,3-pentadién, (terc.-butylamid) (2,4-dimetylpentadienyl)dimetylsilántitándimetyl, (terc.-butylamid) (6,6-dimetylcyklohexadienyl)dimetylsilántitándimetyl, (terc.-oktylamid) (1,1-dimetyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimetylsilántitándimetyl, (anilid) (1,1,2,3-tetrametyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimetylsilántitándimetyl, (terc.-butylamid) (tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)metylfenylsilántitán(IV)dimetyl, (terc.-butylamid) (tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)metylfenylsilántitán(II)1,4-difenyl-1,3-butadién, 1-(terc.-butylamid)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(IV)dimetyl, 1-(terc.-butylamid)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(II)1,4-difenyl-1,3-butadién, 1-(dimetylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dime-

tyl, 1-(dimetylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dialyl, 1-(dimetylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dibenzyl, 1-(diizobutylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dimetyl, 1-(diizopropylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dimetyl, 1-(metylfenylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dimetyl, (dimetylamín)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilyltitán(III)dimetyl, (dietylamín)-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilyltitán(III)dialyl, (dimetylamín)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilyltitán(III)dibenzyl, (diizobutylamín)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilyltitán(III)dimetyl, (diizopropylamín)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilyltitán(III)metylfenyl, (metylfenylamín)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilyltitán(III)dimetyl, (1-metyloxy)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilántitán(III)dimetyl, (1-dimetylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl, (1-dimetylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dialyl, (1-dietylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dibenzyl, 1-(diizobutylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl, 1-(diizopropylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl, 1-(metyl-fenylamín)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl, 1-(dietylamín)-2-(2,3-dimetyl- η^5 -indenyl)etándiyltitán(III)dimetyl, 1-(dimetylamín)-2-(2-metyl- η^5 -indenyl)etándiyltitán(III)dialyl, 1-(dimetylamín)-2-(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)etándiyltitán(III)dibenzyl, 1-(diizobutylamín)-2-(η^5 -indenyl)etándiyltitán(III)dimetyl, 1-(diizopropylamín)-2-(η^5 -cyklopentadienyl)etándiyltitán(III)dimetyl, 1-(metylfenylamín)-2-(η^5 -tetrahydroindenyl)etándiyltitán(III)dimetyl, (dimetylamín)(η^5 -tetrahydrofluorenyl)dimetylsilyltitán(III)dimetyl, (dietylamín)(η^5 -oktahydrofluorenyl)dimetylsilyltitán(III)dialyl, (dimetylamín)(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilyltitán(III)dibenzyl, (diizobutylamín)(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilyltitán(III)dimetyl, (diizopropylamín)(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilyltitán(III)dimetyl, (metylfenyl-

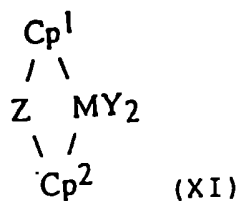
amín) (2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilyltitán(III)dime-
tyl, (1-metyletoxy) (2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilán-
titán(III)dimetyl, (1-dimetylamín)-2-(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -in-
denyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl, 1-(dimetyl-
amín)-2-(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)-1,1,2,2-tetrametyldisi-
lyltitán(III)dialyl, 1-(dietylamín)-2-(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -
indenyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dibenzyl, 1-(diizo-
butylamín)-2-(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)-1,1,2,2-tetrame-
tyldisilyltitán(III)dimetyl, 1-(diizopropylamín)-2-(2,3,4,6-te-
trametyl- η^5 -indenyl)-1,1,2,2-tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl
a 1-(metylfenylamín)-2-(2,3,4,6-tetrametyl- η^5 -indenyl)-1,1,2,2-
tetrametyldisilyltitán(III)dimetyl.

Komplexy, ktoré obsahujú dve skupiny L vrátane premostených
komplexov vhodných na použitie podľa predkladaného vynálezu
zahŕňajú: bis(cyklopentadienyl)zirkóndimetyl, bis(butylcyklo-
pentadienyl)zirkóndibenzyl, bis(cyklopentadienyl)zirkónmetyl-
benzyl, bis(cyklopentadienyl)zirkónmetylfenyl, bis(metylcyklo-
pentadienyl)zirkóndifenyl, bis(cyklopentadienyl)titánalyl, bis-
(butylcyklopentadienyl)zirkónmetylmetoxid, bis(cyklopentadie-
nyl)zirkónmetylchlorid, bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkón-
dimetyl, bis(pentametylcyklopentadienyl)titándimetyl, bis(inde-
nyl)zirkóndimetyl, indenylfluorenyl zirkóndimetyl, bis(2-fenyl-
indenyl)zirkónmetyl-(2-(dimetylamín)benzyl), bis(indenyl)zir-
kónmetyltrimetylsilyl, bis(tetrahydroindenyl)zirkónmetyltrime-
tylsilyl, bis(trimetylsilylcyklopentadienyl)zirkónmetylbenzyl,
bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkóndibenzyl, bis(pentametyl-
cyklopentadienyl)zirkónmetylmetoxid, bis(tetrametylcyklopenta-
dienyl)zirkónmetylchlorid, bis(metyletylcyklopentadienyl)zir-
kóndimetyl, bis(etylbutylcyklopentadienyl)zirkóndibenzyl, bis-
(terc.-butylcyklopentadienyl)zirkóndimetyl, bis(etyltetrametyl-
cyklopentadienyl)zirkóndimetyl, bis(metylpropylcyklopentadie-
nyl)zirkóndibenzyl, bis(bis(trimetylsilyl)cyklopentadienyl)zir-
kóndibenzyl, dimetylsilylbis(cyklopentadienyl)zirkóndimetyl,
dimetylsilylbis(tetrametylcyklopentadienyl)titán(III)alyl, di-
metylsilylbis(terc.-butylcyklopentadienyl)zirkóndichlorid, di-
metylsilylbis(n-butylcyklopentadienyl)zirkóndichlorid, metylén-
bis(tetrametylcyklopentadienyl)titán(III)2-(dimetylamín)benzyl,
metylénbis(n-butylcyklopentadienyl)titán(III)2-(dimetylamínme-

tyl)fenyl, dimetylsilylbis(indenyl)zirkónbenzylchlorid, dimetylsilylbis(2-metylindenyl)zirkóndimetyl, dimetylsilylbis(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkóndimetyl, dimetylsilylbis(2-metylinde-nyl)zirkón(II)-1,4-difenyl-1,3-butadién, dimetylsilylbis(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkón(II)-1,4-difenyl-1,3-butadién, dimetylsilylbis(tetrahydroindenyl)zirkón(II)-1,4-difenyl-1,3-buta-dién, dimetylsilylbis(fluorenyl)zirkónmetylchlorid, dimetylsilylbis(tetrahydrofluorenyl)zirkónbis(trimetylsilylmetyl), (izo-propylidén)(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkóndibenzyl a dime-tylsilyl(tetrametylcyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkóndimetyl.

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)dimetyltitán, (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)dimetyltitán, ((2-(dimetylamín)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)titán, (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)ti-tán, (1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dime-tyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inde-1-yl)silánaminát(2-)-N)titán, ((2-dimetylamín)fenyl)me-tyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)titán, (N-cyklohe-xyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)dimetyltitán, (N-(1,1-dimetyl-etyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)dimetyltitán, (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxyl-1H-inden-1-yl)silánaminát(2-)-N)dimetyltitán, (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)etánaminát(2-)-N)dimetyl-titán, (1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-di-metyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-3-(1-py-rolidinyl)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silánaminát(2-)-N)titán.

Predovšetkým uprednostňované bis-Cp komplexy určené na použitie ako katalyzátory použiteľné podľa predkladaného vynálezu sú premostené bis-Cp komplexy EP 676 421, ktoré zodpovedajú zlúčenine všeobecného vzorca (XI):



kde

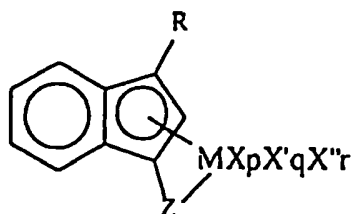
Cp^1 , Cp^2 sú nezávisle substituované alebo nesubstituované indenyly alebo hydrogenované indenyly,

Y je jednoväzbový aniónový ligand alebo je Y_2 dién,

M je zirkón, titán alebo hafnium a

Z je premostujúca skupina, ktorá pozostáva z alkylénu, ktorý sa skladá z 1 až 20 atómov uhlíka alebo dialkylsilylu alebo dialkylgermylu alebo alkylfosfinu alebo alkylaminu.

Ďalšou skupinou uprednostňovaných komplexov určených na použitie podľa predkladaného vynálezu sú zlúčeniny všeobecného vzorca (XII):



(XII)

kde M je titán, zirkón alebo hafnium vo formálnom oxidačnom stave +2, +3 alebo +4,

R je aryl alebo jeho derivát substituovaný halogénom, silylom, alkylom, cykloalkylom, diuhľovodikaminom, uhľovodíkoxylom alebo uhľovodikaminom, keď R' pozostáva zo 6 až 40 nevodíkových atómov,

Z je dvojväzbová skupina alebo skupina, ktorá obsahuje jednu σ -väzbu a neutrálny pár elektrónov schopný tvoriť koordináciu kovalentnú väzbu k M, keď Z pozostáva z bóru alebo prvku zo 14. skupiny periodickej tabuľky prvkov a tiež pozostáva z dusíka, fosforu, síry alebo kyslíka,

X je jednoväzbový aniónový ligand, ktorý pozostáva až zo 60 atómov s tým, že tento ligand nepatrí do skupiny cyklických, delokalizovaných, π -viazaných ligandov,

X' je nezávisle neutrálna zlúčenina ligujúca Lewisovu zásadu, ktorá pozostáva až z 20 atómov,

X'' je dvojitý väzbový aniónový ligand, ktorý pozostáva až zo 60 atómov,

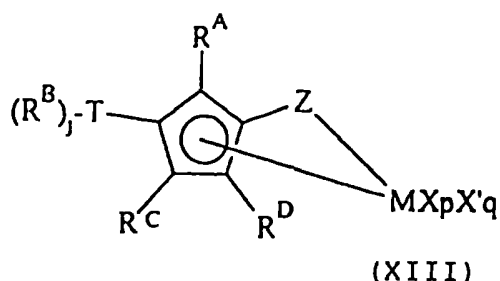
p je 0, 1, 2 alebo 3,

q je 0, 1 alebo 2 a

r je 0 alebo 1.

Uvedené komplexy existujú v čistej forme alebo ako zmes s inými komplexami, vo forme solvatovaných aduktov, nepovinne v rozpúšťadle, najmä v organickej tekutine, rovnako ako vo forme diméru alebo jeho chelatovaného derivátu, kde chelatačné činidlo je organickou látkou.

Ďalšou skupinou uprednostňovaných komplexov určených na použitie podľa predkladaného vynálezu sú zlúčeniny všeobecného vzorca (XIII):



kde M je kov z jednej zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov, lantanoidov alebo aktinoidov, ktorý je vo formálnom oxidačnom stave +2, +3 alebo +4 a ktorý je π -viazaný k jednému cyklopentadienyly (Cp), ktorý je cyklický, delokalizovaný, π -viazaný ligand, ktorý nesie 5 substituentov: R^A , $(R^B)_j$ -T, kde j je 0, 1 alebo 2, R^C , R^D a Z, kde R^A , R^B , R^C a R^D sú skupiny R a kde

T je heteroatóm, ktorý je kovalentne viazaný k cyklu Cp a k R^B , pokiaľ j je 1 alebo 2 a pokiaľ j je 0, potom T je F, Cl, Br alebo I, pokiaľ j je 1, potom T je O alebo S alebo N alebo P a R^B obsahuje dvojité väzby k T, pokiaľ j je 2, potom T je N alebo P a kde

R^B je nezávisle vodík alebo skupina, ktorá pozostáva z 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorou je uhľovodík, uhľovodíksilyl, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyluhľovodík, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, uhľovodíkoxyl, každé R^B je nepovinne substituované jednou alebo viacerými skupinami, ktorými sú nezávisle uhľovodíkoxyl, uhľovodíksiloxyl, uhľovodíksilylamín, di(uhľovodíksilyl)amín, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, di(uhľovodík)fosfín, uhľovodíksulfid, uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl alebo uhľovodíksilyluhľovodík, ktorý pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina, ktorá pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov a každé z R^A , R^C a R^D je vodík alebo ide o skupinu, ktorá pozostáva z 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorou je uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl, uhľovodíksilyluhľovodík a každé z R^A , R^B alebo R^D je nepovinne substituované jednou alebo viacerými skupinami, ktorými sú nezávisle uhľovodíkoxyl, uhľovodíksiloxyl, uhľovodíksilylamín, di(uhľovodíksilyl)amín, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, di(uhľovodík)fosfín, uhľovodíksulfid, uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl alebo uhľovodíksilyluhľovodík, ktorý pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina, ktorá pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov a nepovinne, dve alebo viacero z R^A , R^B , R^C a R^D sú kovalentne viazané jedno k druhému, čím vznikne jeden alebo viacero kondenzovaných cyklov alebo cyklických systémov, ktoré pozostávajú z 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú skupinu R , keď jeden alebo viacero kondenzovaných cyklov alebo cyklických systémov je nesubstituovaný alebo substituovaný jednou alebo viacerými skupinami, ktorými sú nezávisle uhľovodíkoxyl, uhľovodíksiloxyl, uhľovodíksilylamín, di(uhľovodíksilyl)amín, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, di(uhľovodík)fosfín,

uhľovodíksulfid, uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxyľom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyľ alebo uhľovodíksilyľuhľovodík, ktorý pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina, ktorá pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov;

Z je dvojväzbová skupina viazaná ako k Cp tak k M σ -väzbou, kde Z zahŕňa bór alebo prvok zo skupiny 14 periodickej tabuľky prvkov a tiež zahŕňa dusík, fosfor, síru alebo kyslík;

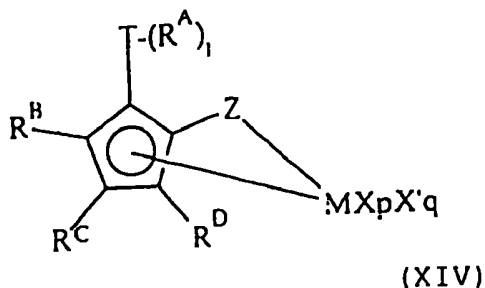
X je aniónový alebo dianiónový ligand, ktorý pozostáva až zo 60 atómov s tým, že tento ligand nepatrí do skupiny cyklických, delokalizovaných, π -viazaných ligandov,

X' je nezávisle neutrálna zlúčenina ligujúca Lewisovu zásadu, ktorá pozostáva až z 20 atómov,

p je 0, 1, 2 a je o dva menšie ako formálny oxidačný stav M, pokiaľ X je aniónový ligand, pokiaľ X je dianiónový ligand, p je 1 a,

q je 0, 1 alebo 2.

Ďalšou skupinou uprednostňovaných komplexov určených na použitie podľa predkladaného vynálezu sú zlúčeniny všeobecného vzorca (XIV):



kde M je kov z jednej zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov, lantanoidov alebo aktinoidov, ktorý je vo formálnom oxidačnom stave +2, +3 alebo +4 a ktorý je π -viazaný k jednému cyklopentadienylu (Cp), ktorý je cyklický, delokalizovaný, π -viazaný ligand, ktorý nesie 5 substituentov: R^A , $(R^B)_j$, -T, kde j je 0, 1 alebo 2, R^B , R^C , R^D a Z, kde R^A , R^B , R^C a R^D sú skupiny R a kde

T je heteroatóm, ktorý je kovalentne viazaný k cyklu Cp a k R^A , pokiaľ j je 1 alebo 2 a pokiaľ j je 0, potom T je F, Cl, Br

alebo I, pokiaľ j je 1, potom T je O alebo S alebo N alebo P a R^A obsahuje dvojitú väzbu k T, pokiaľ j je 2, potom T je N alebo P a kde

R^A je nezávislé vodík alebo skupina, ktorá pozostáva z 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorou je uhľovodík, uhľovodíksilyl, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyluhľovodík, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, uhľovodíkoxyl, každé R^A je nepovinne substituované jednou alebo viacerými skupinami, ktorými sú nezávisle uhľovodíkoxyl, uhľovodíksiloxyl, uhľovodíksilylamín, di(uhľovodíksilyl)amín, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, di(uhľovodík)fosfín, uhľovodíksulfid, uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl alebo uhľovodíksilyluhľovodík, ktorý pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina, ktorá pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov a každé z R^B , R^C a R^D je vodík alebo ide o skupinu, ktorá pozostáva z 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorou je uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl, uhľovodíksilyluhľovodík a každé z R^B , R^C alebo R^D je nepovinne substituované jednou alebo viacerými skupinami, ktorými sú nezávisle uhľovodíkoxyl, uhľovodíksiloxyl, uhľovodíksilylamín, di(uhľovodíksilyl)amín, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, di(uhľovodík)fosfín, uhľovodíksulfid, uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxylom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkamínom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl alebo uhľovodíksilyluhľovodík, ktorý pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina, ktorá pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov alebo nepovinne, dve alebo viacero z R^A , R^B , R^C a R^D sú kovalentne viazané jedno k druhému, čím vznikne jeden alebo viacero kondenzovaných cyklov alebo cyklických systémov, ktoré pozostávajú z 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú skupinu R, keď jeden alebo viacero kondenzovaných cyklov alebo cyklických systémov je nesubstituovaný alebo substituovaný jednou alebo viacerými skupinami, ktorými sú nezávisle uhľovodíkoxyl,

uhľovodíksiloxyl, uhľovodíksilylamín, di(uhľovodíksilyl)amín, uhľovodíkamín, di(uhľovodík)amín, di(uhľovodík)fosfín, uhľovodíksulfid, uhľovodík, halogénom substituovaný uhľovodík, uhľovodíkoxyľom substituovaný uhľovodík, uhľovodíksilyl alebo uhľovodíksilyl-uhľovodík, ktorý pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina, ktorá pozostáva z 1 až 20 nevodíkových atómov;

Z je dvojjväzbová skupina viazaná ako k Cp tak k M σ -väzbou, kde Z zahŕňa bór alebo prvok zo skupiny 14 periodickej tabuľky prvkov a tiež zahŕňa dusík, fosfor, síru alebo kyslík;

X je aniónový alebo dianiónový ligand, ktorý pozostáva až zo 60 atómov s tým, že tento ligand nepatrí do skupiny cyklických, delokalizovaných, π -viazaných ligandov,

X' je nezávisle neutrálna zlúčenina ligujúca Lewisovu zásadu, ktorá pozostáva až z 20 atómov,

p je 0, 1 alebo 2 a je o dva menšie ako formálny oxidačný stav M, pokiaľ X je aniónový ligand, pokiaľ X je dianiónový ligand, p je 1 a,

q je 0, 1 alebo 2.

Kovové komplexy s obmedzenou geometrickou konfiguráciou a spôsoby ich výroby sú opísané v U.S. prihláške č. 545 403, podanej 3. 7. 1990 (EP-A-416 815), U.S. prihláške č. 547 718, podanej 3. 7. 1990 (EP-A-468 651), U.S. prihláške č. 702 475, podanej 20. 5. 1991 (EP-A-514 828), U.S. prihláške č. 876 268, podanej 1. 5. 1992 (EP-A-520 732) a U.S. prihláške č. 8 003, podanej 21. 1. 1993 (WO 93/19104), rovnako ako v U.S.-A-5 055 438, U.S.-A-5 057 475, U.S.-A-5 096 867, U.S.-A-5 064 802, U.S.-A-5 132 380 a WO 95/00526. Všetky poznatky z uvedených patentov alebo zodpovedajúcich U.S. patentových prihlášok sú tu uvedené ako odkazy.

Metalocénová zložka komplexu sa môže vyrobiť tak, že pozostáva z jediného metallocénového komplexu alebo, v alternatívnom uskutočnení, sa môže vyrobiť tak, že pozostáva z dvoch alebo viacerých metallocénových komplexov alebo sa môže

vyrobiť tak, že pozostáva prinajmenšom z jedného metalocénového komplexu a prinajmenšom jedného nemetalocénového komplexu.

Ďalšie katalyzátory, najmä katalyzátory, ktoré obsahujú ďalšie kovy zo 4. skupiny, budú odborníkom v danej problematike úplne zrejmé.

Katalytický systém na nosiči na polymerizáciu olefinu obsahuje aktivátorovú zložku, ktorá sa používa na aktiváciu zložky metalocénového komplexu katalytického systému. V uprednostňovanom uskutočnení predkladaného vynálezu obsahuje aktivátorová zložka kokatalyzátor, najmä aktivujúci kokatalyzátor.

Alternatívne, v ďalšom uskutočnení sa komplexy pokladajú za katalyticky aktívne tým, že sa použije aktivačná technika alebo spôsob.

Vhodné aktivačné kokatalyzátory určené na použitie podľa predkladaného vynálezu zahŕňajú polymérne alebo oligomérne alumoxány, najmä metylalumoxány, triizobutylhliníkom modifikované metylalumoxány alebo diizobutylalumoxány, silné Lewisove kyseliny, ako je C_1 až C_{30} uhľovodík substituovaný prvkom z 13. skupiny, najmä tri(uhľovodík)hliníkové alebo tri(uhľovodík)boránové zlúčeniny a ich halogenované deriváty, ktoré pozostávajú z 1 až 10 atómov uhlíka v každej uhľovodíkovej alebo halogenovanej uhľovodíkovej skupine, najmä tris(pentafluórfenyl)borán a nepolymérne, inertné, zlučiteľné, nekoordinujúce ióny, ktoré tvoria zlúčeniny (vrátane použitia takých zlúčenín za oxidačných podmienok). Vhodná aktivačná technika je objemová elektrolýza (podrobnejšie opísaná ďalej). Kombinácie ďalej opísaných aktivačných kokatalyzátorov a techník sa môžu, pokiaľ je to žiadúce, tiež použiť. Nasledujúce aktivačné kokatalyzátory a aktivačné techniky boli už opísané vo vzťahu k iným kovovým komplexom v nasledujúcich odkazoch: EP-A-277 003, U.S.-A-5 153 157, U.S.-A-5 064 802, EP-A-468 651 (ekvivalentný k U.S. č. 07/547 718), EP-A-520 732 (ekvivalentný k U.S. č. 07/876 268) a U.S.-A-5 350 723, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazy.

Vhodné nepolymérne, inertné, zlučiteľné, nekoordinujúce ióny, ktoré tvoria zlúčeniny použiteľné ako kokatalyzátor v

jednom uskutočnení predkladaného vynálezu zahŕňajú katión, ktorý je Brönstedovou kyselinou schopnou donácie protónu a zlučiteľný, nekoordinujúci anión, A^- . Uprednostňované anióny sú také, ktoré obsahujú jediný koordinačný komplex s obsahom náboja, ktorý nesie kovové alebo metaloidové jadro, kde anión vyrovnáva náboj aktívnej katalytickej častice (kovového katiónu), ktorá vzniká pri spojení dvoch zložiek. Tiež sa môže uvedený anión nahradiť olefínovým, diolefínovým a acetylénovo nenasýtenými zlúčeninami alebo ďalšími neutrálnymi Lewisovými zásadami, ako sú estery alebo nitrily. Vhodné kovy zahŕňajú, ale nie sú týmto výpočtom žiadnym spôsobom obmedzené, hliník, zlato a platínu. Vhodné metaloidy zahŕňajú, ale nie sú týmto výpočtom žiadnym spôsobom obmedzené, bór, fosfor a kremík. Zlúčeniny s obsahom aniónov, ktoré zahŕňajú koordinačné komplexy s obsahom jedného kovu alebo metaloidu, sú v danej problematike dobre známe a veľa takých zlúčenín, najmä s obsahom jediného atómu bóru v aniónovej časti, je komerčne dostupných.

Výhodne sú také kokatalyzátory zlúčeniny všeobecného vzorca (XV):



kde

L^* je neutrálna Lewisova zásada,

$(L^*-H)^+$ je Brönstedova kyselina,

A^{d-} je nekoordinujúci, zlučiteľný anión, ktorý nesie náboj $d-$ a d je celé číslo 1 až 3.

Ešte výhodnejšie d je jedna, t.j., A^{d-} je A^- .

Veľmi uprednostňované A^- sú skupiny všeobecného vzorca (XVI):



kde

B je bór vo formálnom oxidačnom stupni +3 a

Q je v každom prípade nezávisle vybrané z hydridu, dialkylamínu, halogenidu, alkoxidu, aryloxydu, uhľovodíka,

halogenovaného uhľovodíka a halogénom substituovaného uhľovodíka, keď Q pozostáva až z 20 atómov uhlíka za predpokladu, že nie viac ako jedno Q je halogenid.

Vo veľmi uprednostňovanom uskutočnení Q je fluorovaný C_1 až C_{20} uhľovodík, najvýhodnejšie fluorovaný aryl, najmä pentafluórfenyl.

Ilustratívne, ale žiadnym spôsobom neobmedzujúce príklady zlúčenín tvoriacich ióny, ktoré zahŕňajú protón donujúce katióny a môžu sa použiť ako aktivačné kokatalyzátory pri príprave katalyzátorov podľa predkladaného vynálezu, sú trisubstituované amóniové soli, ako je:

trimetylamóniumtetrafenylborát,

metyldioktadecylamóniumtetrafenylborát,

trietylamóniumtetrafenylborát,

tripropylamóniumtetrafenylborát,

tri(n-butyl)amóniumtetrafenylborát,

metyltetradecyloktadecylamóniumtetrafenylborát,

N,N-dimetylanilíniumtetrafenylborát,

N,N-dietylanilíniumtetrafenylborát,

N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilínium)pentafenylborát,

trimetylamóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

trietylamóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

tripropylamóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

tri(n-butyl)amóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

tri(sek.-butyl)amóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

N,N-dimetylanilíniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

N,N-dietylanilíniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,

N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilínium)tetrakis(pentafluórfenyl)-borát,

trimetylamóniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)borát,

trietylamóniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)borát,

tripropylamóniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)borát,
tri(n-butyl)amóniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)borát,
dimetyl(terc.-butyl)amóniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)-
borát,
N,N-dimetylanilíniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)borát,
N,N-dietylanilíniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluórfenyl)borát a
N,N-dimetyl-(2,4,6-trimetylanilínium)tetrakis(2,3,4,6-tetra-
fluórfenyl)borát.

Dialkylamóniové soli ako je:

di-(izopropyl)amóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát a
dicyklohexylamóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát.

Trisubstituované fosfóniové soli ako je:

trifenylfosfóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát,
tri(o-tolyl)fosfóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát a
tri(2,6-dimetylfenyl)fosfóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát.

Uprednostňované sú komplexy tetrakis(pentafluórfenyl)-
borátov s mono- alebo disubstituovaným amóniom s dlhým
alkylovým reťazcom, najmä C_{14} až C_{20} alkylamóniové komplexy,
najmä metyl-di(oktadecyl)amóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát a
metyl(tetradecyl)amóniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát.

Predovšetkým uprednostňovanou skupinou aktivačných
kokatalyzátorov sú tris(pentafluórfenyl)borán, $N-R^3$, $N-$
 R^4 anilíniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát, kde R^3 a R^4 sú
nezávisle substituované alebo nesubstituované nasýtené
uhľovodíky, ktoré pozostávajú z 1 až 8 atómov uhlíka,
 $(R^1R^2NHCH_3)^+(C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ alebo $(R^1R^2NHCH_3)^+B(C_6F_5)_4^-$, kde R^1 a R^2
sú nezávisle substituované alebo nesubstituované nasýtené
uhľovodíky, ktoré pozostávajú z 12 až 30 atómov uhlíka.

Ďalšie vhodné ióny, ktoré tvoria aktivačné kokatalyzátory,
zahŕňajú soľ kationového oxidačného činidla a nekoordinujúceho,
zlučiteľného aniónu všeobecného vzorca (XVII):



kde

Ox^{e+} je katiónové oxidačné činidlo, ktoré má náboj $e+$,

e je celé číslo 1 až 3 a

A^{d-} a d zodpovedajú definícii, ktorá už bola uvedená.

Príklady katiónových oxidačných činidiel zahŕňajú: ferocénium, uhľovodíkom substituované ferocénium, Ag^+ alebo Pb^{2+} . Uprednostňované uskutočnenia A^{d-} sú také anióny, ktoré už boli definované u Brönstedovej kyseliny s obsahom aktivačného kokatalyzátora, najmä tetrakis (pentafluórfenyl)borátu.

Ďalší vhodný ión, ktorý tvorí aktivačný kokatalyzátor, zahŕňa zlúčeninu, ktorá je soľou karbéniového iónu alebo silyliového iónu a nekoordinujúceho zlučiteľného aniónu všeobecného vzorca (XVIII):



kde

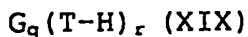
C^+ je C_1 až C_{20} karbéniový ión alebo silylový ión a

A^- zodpovedá definícii, ktorá už bola uvedená.

Uprednostňovaný karbéniový ión je tritylový katión, čo je trifenylkarbénium. Uprednostňovaný silylový ión je trifenylsilylium.

Iónové zlúčeniny vhodné na použitie podľa predkladaného vynálezu a spôsoby ich prípravy sú opísané v U.S. patentovej prihláške č. 08/610 647, podanej 4. marca 1996 (zodpovedajúcej WO-96/28480), ktorá je tu uvedená ako odkaz. Pojem používaný v anióne a.2) iónovej zlúčeniny "prinaajmenšom jeden substituent, ktorý obsahuje aktívnu vodíkovú skupinu" označuje v predkladanom vynáleze substituent, ktorý obsahuje vodíkovú väzbu viazanú k atómu kyslíka, síry, dusíka alebo fosforu.

V anióne a.2) prinaajmenšom jeden substituent, ktorý obsahuje aktívnu vodíkovú skupinu, je výhodne skupina všeobecného vzorca (XIX):



kde G je polyväzbový uhľovodíkový zvyšok, skupina $(T-H)$ je zvyšok, v ktorom T zahŕňa O, S, NR alebo PR, kde atóm O, S, N alebo P je viazaný k atómu H, kde R je uhľovodíkový zvyšok,

triuhlovodíkový silylový zvyšok, triuhlovodíkový germylový zvyšok alebo vodík, H je vodík, q je 0 alebo 1, výhodne 1 a r je celé číslo 1 až 3, výhodne 1. Polyväzbový uhlovodíkový zvyšok G má r+1 väzieb, keď jedna väzba je spojená s kovom alebo metaloidom z 5. až 15. skupiny periodickej tabuľky prvkov a ostatné r väzby G sú pripojené k r skupinám (T-H). Uprednostňované príklady G zahŕňajú dvoj- alebo trojväzbové uhlovodíkové zvyšky ako je alkylén, arylén, aralkylén alebo alkarylén, ktoré pozostávajú z 1 až 20 atómov uhlíka, ešte výhodnejšie z 2 až 12 atómov uhlíka. Vhodné príklady dvojväzbových uhlovodíkových zvyškov G zahŕňajú fenylén, bifenylén, naftylén, metylén, etylén, 1,3-propylén, 1,4-butylén, fenylmetylén ($-C_6H_4-CH_2-$). Polyväzbový uhlovodíkový zvyšok G je ďalej substituovaný ďalšími zvyškami, pokiaľ to nepriaznivo neovplyvňuje cieľ predkladaného vynálezu. Uprednostňované príklady takých neinterferujúcich substituentov sú alkyl, aryl, alkylom alebo arylom substituované silylové a germylové zvyšky a fluórové substituenty.

Skupina (T-H) vo všeobecnom vzorci (XIX) je skupina -OH, -SH, -NRH alebo -PRH, kde R je výhodne C_1 až C_{18} , výhodne C_1 až C_{12} uhlovodíkový zvyšok alebo vodík a H je vodík. Uprednostňované skupiny R sú alkyly, cykloalkyly, aryly, arylalkyly alebo alkylaryly, ktoré pozostávajú z 1 až 18 atómov uhlíka, ešte výhodnejšie z 1 až 12 atómov uhlíka. Alternatívne obsahuje skupina (T-H) skupinu -OH, -SH, -NRH alebo -PRH, ktorá je súčasťou rozsiahlejšej funkčnej skupiny ako je, napríklad, $C(O)-OH$, $C(S)-OH$, $C(S)-SH$, $C(O)-SH$, $C(O)-NRH$, $C(S)-NRH$ a $C(O)-PRH$ a $C(S)-PRH$. Najvýhodnejšia je skupina (T-H) hydroxyl, -OH alebo amín, -NRH.

Veľmi uprednostňované substituenty všeobecného vzorca (XIX) v anióne a.2) zahŕňajú hydroxylom a aminosom substituované aryly, aralkyly, alkaryly alebo alkyly a výhodnejšie ide o hydroxyfenyl, najmä 3- a 4-hydroxyfenyl a 2,4-dihydroxyfenyl, hydroxytolyl, hydroxybenzyl (hydroxymetylfenyl), hydroxybifenyly, hydroxynaftyly, hydroxycyklohexyly, hydroxymetyly a hydroxypropyly a zodpovedajúce aminosom substituované skupiny, najmä tie, ktoré sú substituované -NRH, kde R je alkyl alebo aryl, ktorý pozostáva z 1 až 10 atómov uhlíka, ako je napríklad

metyl, etyl, propyl, izopropyl, n-, izo alebo terc.-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, oktyl, nonyl a decyl, fenyl, benzyl, tolyl, xylyl, naftyl a bifenyl.

Anión a.2) ďalej zahŕňa jediný prvok z 5. až 15. skupiny alebo niekoľko prvkov z 5. až 15. skupiny, ale ide výhodne o jediný koordinačný komplex, ktorý zahŕňa kovové alebo metaloidové jadro, ktoré nesie náboj. Uprednostňované anióny a.2) sú tie, ktoré obsahujú jediný koordinačný komplex, ktorý zahŕňa kovové alebo metaloidové jadro nesúce náboj, ktoré nesie prinajmenšom jeden substituent, ktorý obsahuje aktívnu vodíkovú skupinu. Vhodné kovy pre anióny iónových zlúčenín zahŕňajú, ale nie sú týmto výpočtom žiadnym spôsobom obmedzené, hliník, zlato, platinu a podobne. Vhodné metaloidy zahŕňajú, ale nie sú týmto výpočtom žiadnym spôsobom obmedzené, prvky 13., 14. a 15. skupiny periodickej tabuľky prvkov, výhodne ide o bór, fosfor a kremík. Uprednostňované sú iónové zlúčeniny, ktoré obsahujú anióny s obsahom koordinačného komplexu s obsahom jediného atómu bóru a jedného alebo viacerých substituentov, ktoré zahŕňajú aktívnu vodíkovú skupinu. Príklady vhodných aniónov, ktoré obsahujú jediný prvok 5. až 15. skupiny sú opísané v EP 0 277 004 a príklady vhodných aniónov, ktoré obsahujú viacero prvkov 5. až 15. skupiny sú opísané v EP 0 277 003 za predpokladu, že prinajmenšom jeden zo substituentov v aniónoch opísaných v predkladanom vynáleze je substituovaný substituentom, ktorý obsahuje aktívnu vodíkovú skupinu, výhodne skupinu všeobecného vzorca (XIX).

Výhodne sú anióny a.2) jedenkrát koordinovaný komplex všeobecného vzorca (XX):



kde

M' je kov alebo metaloid vybraný z 5. až 15. skupiny periodickej tabuľky prvkov,

Q je v každom prípade nezávisle vybrané zo skupiny, ktorá pozostáva z hydridu, dihydrokarbylamidu, výhodne z dialkylamidu, halogenidu, uhľovodíkoxydu, výhodne alkoxidu a aryloxydu, uhľovodíka a substituovaného uhľovodíka vrátane

halogénom substituovaného uhľovodíka a uhľovodíkom a halogenovaným uhľovodíkom substituovaného organometaloidového zvyšku, keď uhľovodíková časť každej z týchto skupín výhodne pozostáva z 1 až 20 atómov uhlíka za predpokladu, že nie viac ako jedno z Q je halogenid,

G je polyväzbový uhľovodíkový zvyšok, ktorý má $r+1$ väzieb a výhodne ide o dvojväzbový uhľovodíkový zvyšok, viazaný k M' a r skupinám (T-H),

(T-H) je skupina, kde T je O, S, NR alebo PR, kde atóm O, S, N alebo P je viazaný k vodíku H, keď R je uhľovodíkový zvyšok, triuhľovodíksilylový zvyšok, triuhľovodíkgermylový zvyšok alebo vodík,

m je celé číslo 1 až 7, výhodne 3,

n je celé číslo 0 až 7, výhodne 3,

q je celé číslo 0 alebo 1, výhodne 1,

r je celé číslo 1 až 3, výhodne 1,

z je celé číslo 1 až 8, výhodne 1 alebo 2,

d je celé číslo 1 až 7, výhodne 1, a

$n + z - m$ je d.

Pokiaľ q je 0 a polyväzbový uhľovodíkový zvyšok G nie je prítomný, potom je T viazané k M' . Uprednostňované anióny a.2) s obsahom bóru, ktoré sú predovšetkým použiteľné podľa predkladaného vynálezu sú anióny všeobecného vzorca (XXI):



kde

B je bór vo väzbovom stave 3,

z' je celé číslo 1 až 4, výhodne 1 alebo 2, najvýhodnejšie 1,

d je 1 a

Q, G, T, H, q a r zodpovedajú definícii uvedenej u komplexu všeobecného vzorca (XX). Výhodne z' je 1 alebo 2, q je 1 a r je 1.

Ilustratívne, ale žiadnym spôsobom neobmedzujúce príklady aniónov a.2) iónových zlúčenín, ktoré sa používajú v predkladanom vynáleze, sú anióny s obsahom bóru, ako je:

trifenyl(hydroxyfenyl)borát, trifenyl(2,4-dihydroxyfenyl)borát, tri(p-tolyl)(hydroxyfenyl)borát, tris(pentafluórfenyl)(hydroxyfenyl)borát, tris-(2,4-dimetylfenyl)(hydroxyfenyl)borát, tris-(3,5-dimetylfenyl)(hydroxyfenyl)borát, tris-(3,5-ditrifluórmetylfenyl)(hydroxyfenyl)borát, tris(pentafluórfenyl)(2-hydroxyetyl)borát, tris(pentafluórfenyl)(4-hydroxybutyl)borát, tris(pentaluórfenyl)(4-hydroxycyklohexyl)borát, tris(pentafluórfenyl)(4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)borát, tris(pentafluórfenyl)(6-hydroxy-2-naftyl)borát a podobne.

Ďalšie uprednostňované anióny a.2) zahŕňajú tie, ktoré obsahujú dva substituenty s obsahom aktívnej vodíkovej skupiny, napríklad:

difenyldi(hydroxyfenyl)borát, difenyldi(2,4-dihydroxyfenyl)borát, di(p-tolyl)di(hydroxyfenyl)borát, di(pentafluórfenyldi)(hydroxyfenyl)borát, di-(2,4-dimetylfenyl)di(hydroxyfenyl)borát, di-(3,5-dimetylfenyl)di(hydroxyfenyl)borát, di-(3,5-ditrifluórmetylfenyl)di(hydroxyfenyl)borát, di(pentafluórfenyl)di(2-hydroxyetyl)borát, di(pentafluórfenyl)di(2-hydroxybutyl)borát, di(pentafluórfenyl)di(2-hydroxycyklohexyl)borát, di(pentafluórfenyl)di(4-(4'-hydroxyfenyl)borát, di(pentafluórfenyl)di(6-hydroxy-2-naftyl)borát a podobne.

Ďalšie uprednostňované anióny sú také boráty, ktoré už boli uvedené a v ktorých je hydroxyl nahradený aminorom NHR, kde R je výhodne metyl, etyl alebo terc.-butyl. Veľmi uprednostňovaný anión a.2) je tris(pentafluórfenyl)(4-hydroxyfenyl)borát.

Katiónová časť a.1) iónovej zlúčeniny je výhodne vybraná zo skupiny, ktorá pozostáva z Brönstedových kyselinových katiónov, najmä amóniových a fosfóniových katiónov alebo sulfóniových katiónov, karbóniových katiónov, silyliových katiónov, oxóniových katiónov a katiónových oxidačných činidiel. Katióny a.1) a anióny a.2) sa používajú v takých pomeroch, aby nevznikla neutrálna iónová zlúčenina.

Brönstedove kyselinové katióny sú skupiny všeobecného vzorca (XXII):



kde

L je neutrálna Lewisova zásada, výhodne Lewisova zásada s obsahom dusíka, fosforu, kyslíka alebo síry, a skupina všeobecného vzorca (XXII) je Brönstedova kyselina.

Ilustratívne, ale žiadnym spôsobom neobmedzujúce príklady Brönstedových kyselinových katiónov sú triuhlovodík- a výhodne trialkyl substituované amóniové katióny ako je trietylamónium, tripropylamónium, tri(n-butyl)amónium, trimetylamónium, tri(izobutyl)amónium a tri(n-oktyl)amónium. Tiež sú vhodné N,N-dialkylanilíniové katióny, ako je N,N-dimetylanilínium, N,N-dietylanilínium, N,N-2,4,6-pentametylanilínium, N,N-dimetylbenzylamónium a podobne, dialkylamóniové katióny ako je di(izopropyl)amónium, dicyklohexylamónium a podobne a triarylfosfóniové katióny, ako je trifenylfosfónium, tri(metylfenyl)fosfónium, tri(dimetylfenyl)fosfónium, dimetylsulfónium, dietylsulfónium a difenylsulfónium.

Vo veľmi uprednostňovanom uskutočnení je Brönstedov kyselinový katión a.1) skupina všeobecného vzorca (XXIII):



kde

L^+ je dusík, kyslík, síru alebo fosfor obsahujúca Lewisova zásada, ktorá zahŕňa prinajmenšom jeden alkyl s relatívne dlhým reťazcom. Výhodne také skupiny L^+ pozostávajú z jedného až troch C_{10} až C_{40} alkylov s celkovým množstvom 12 až 100 atómov uhlíka, ešte výhodnejšie z dvoch C_{10} až C_{40} alkylov s celkovým množstvom 21 až 90 atómov uhlíka. Rozumie sa, že katión prípadne obsahuje zmes alkylov s rôznymi dĺžkami. Napríklad, jeden vhodný katión je protónovaná amóniová soľ odvodená od komerčne dostupného amínu s dlhým reťazcom, ktorý obsahuje zmes dvoch C_{14} , C_{16} alebo C_{18} alkylov a jeden metyl. Také amíny sú dostupné od firmy Witco Corp. pod obchodným názvom Kemamine™ T9701 a od firmy Akzo-Nobel pod obchodným názvom Armeen™ M2HT. Tieto uprednostňované katióny sú opísané v U.S. prihláške č.

60/014284, podanej 27. marca 1996, ktorá je tu uvedená ako odkaz. Iónové zlúčeniny (a) s obsahom katiónu všeobecného vzorca (XXIII) sa môžu ľahko pripraviť tak, že sa iónová zlúčenina s obsahom katiónu všeobecného vzorca (XXII) a aniónu a.2) tak, ako sa pripravuje v U.S. patentovej prihláške č. 08/610 647, podanej 4. marca 1996 (zodpovedajúca WO-96/28480), podrobí katiónovej výmennej reakcii so soľou $[L^+-H]^+$.

Ilustratívne, ale žiadnym spôsobom neobmedzujúce príklady vysoko uprednostňovaných katiónov a.1) iónovej zlúčeniny (a) sú trisubstituované amóniové soli ako je:

decyldi(metyl)amónium, dodecyldi(metyl)amónium, tetradecyldi(metyl)amónium, hexadecyldi(metyl)amónium, oktadecyldi(metyl)amónium, eikozyldi(metyl)amónium, metyldi(decyl)amónium, metyldi(dodecyl)amónium, metyldi(tetradecyl)amónium, metyldi(hexadecyl)amónium, metyldi(oktadecyl)amónium, metyldi(eikozyl)amónium, tridecylamónium, tridodecylamónium, tritetradecylamónium, trihexadecylamónium, trioktadecylamónium, trieikozylamónium, decyldi(n-butyl)amónium, dodecyldi(n-butyl)amónium, oktadecyldi(n-butyl)amónium, N,N-didodecylanilínium, N-metyl-N-dodecylanilínium, N,N-di(oktadecyl)(2,4,6-trimetylanilínium), cyklohexyldi(dodecyl)amónium a metyldi(dodecyl)amónium.

Tiež sa môžu uviesť vhodné podobne substituované sulfóniové alebo fosfóniové katióny ako je di(decyl)sulfónium, (n-butyl)dodecylsulfónium, tridecylfosfónium, di(oktadecyl)metylfosfónium a tri(tetradecyl)fosfónium.

Uprednostňované iónové zlúčeniny (b) sú di(oktadecyl)-metylamóniumtris(pentafluórfenyl)(hydroxyfenyl)borát, oktadecyldimetylamóniumtris(pentafluórfenyl)(hydroxyfenyl)borát a di(oktadecyl)(n-butyl)amóniumtris(pentafluórfenyl)(hydroxyfenyl)borát rovnako ako aminosé (-NHR) analógy týchto zlúčenín, v ktorých je hydroxyfenylová skupina nahradená aminofenylovou skupinou.

Druhý typ vhodného katiónu je $\odot^+$, čo je stabilný karbóniový alebo silyliový ión, ktorý pozostáva až z 30 nevodíkových atómov. Vhodné príklady katiónov zahŕňajú tropylium, trifenylmetylium, benzén(diazónium). Silyliové soli už boli vo všeobecnosti opísané v J. Chem. Soc. Chem. Comm.,

1993, 383-384 rovnako ako v práci Lambert, J. B., a kol., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Uprednostňované silyliové katióny sú trietylsilylium a trimetylsilylium a ich éterom substituované adukty.

Ďalšie vhodné typy katiónov zahŕňajú katiónové oxidačné činidlo všeobecného vzorca (XXIV):



kde toto činidlo má náboj $e+$ a e je celé číslo 1 až 3.

Príklady katiónových oxidačných činidiel zahŕňajú: ferocénium, uhlíkovodíkom substituované ferocénium, Ag^+ a Pb^{2+} .

Vo všeobecnosti sa katalytický systém pripravuje zmiešaním zložiek katalyzátora v akomkoľvek poradí vo vhodnom rozpúšťadle pri teplote v rozsahu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ alebo vytvorením aktivovaného katalyzátora elektrochemicky tak, ako už bolo opísané a následne sa za mokra alebo za sucha nanáša a napúšťa do materiálu zložky nosiča. Alternatívne sa zložka metalocénového komplexu a aktivátorová zložka jednotlivo nanášajú na zložku materiálu nosiča v ľubovoľnom poradí, nepovinne za odstraňovania rozpúšťadiel a/alebo sušenia. Aktivovaný katalyzátor sa môže pripraviť oddelene pred sušením tak, že sa spoja patričné zložky. Katalyzátor a kokatalyzátor rovnako ako aktivovaný katalytický systém sú vo všeobecnosti citlivé na vlhkosť aj kyslík a malo by sa s nimi zaobchádzať a premiestňovať ich pod inertnou atmosférou.

Katalytický systém podľa predkladaného vynálezu sa vyrába z katalyzátorovej zložky, ktorá obsahuje zložku materiálu nosiča. Materiál nosiča, ktorý je predovšetkým vhodný do zložky materiálu nosiča katalytického systému, zahŕňa polyméry, anorganické oxidy, halogenidy kovov, predpolymerizované polymérne substráty alebo ich zmesi. Uprednostňovanou skupinou materiálov nosiča sú anorganické oxidy a zahŕňajú oxid kremičitý, oxid hlinitý, zmes oxid kremičitý - oxid hlinitý alebo ich zmesi. Ďalšie vhodné materiály nosiča zahŕňajú oxid kremičitý, oxid hlinitý, zmes oxid kremičitý - oxid hlinitý alebo ich zmesi, ktoré boli upravené pomocou TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , B_2O_3 alebo ich zmesou. Vhodné katalytické systémy na nosiči sa

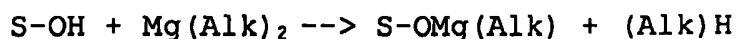
ľahko pripravujú tak, že sa spoja predkladané kovové komplexy so substrátom, nepovinne za súčasného zahrievania zmesi a/alebo za zníženého tlaku.

Uprednostňované nosiče určené na použitie podľa predkladaného vynálezu zahŕňajú vysoko pórovité oxidy kremičité, oxidy hlinité, hlinitokremičitany a ich zmesi. Najuprednostňovanejší materiál nosiča je oxid kremičitý. Materiál nosiča je granulovaný, aglomerovaný, peletizovaný alebo v akejkoľvek inej fyzikálnej forme. Vhodné materiály zahŕňajú, ale nie sú týmto výpočtom žiadnym spôsobom obmedzené, oxidy kremičité dostupné od firmy Grace Davison (oddelenie firmy W. R. Grace & Co,) pod označeniami SD 3216.30 Davison Syloid™ 245, Davison 948 a Davison 952 a od firmy Degussa AG pod označením Aerosil™ 812 a oxidy hlinité dostupné od firmy Akzo Chemicals Inc. pod označením Ketzen™ Grade B.

Nosiče vhodné na použitie podľa predkladaného vynálezu majú povrch stanovený dusíkovou pórometriou použitím spôsobu B.E.T. 10 m²/g až 1000 m²/g a výhodne 100 m²/g až 600 m²/g. Objem pórov nosiča stanovený adsorpciou dusíka je výhodne 0,1 cm³/g až 3 cm³/g, ešte výhodnejšie 0,2 cm³/g až 2 cm³/g. Priemerná veľkosť častice nie je kritickou veličinou, ale typicky je 0,5 μm až 500 μm, výhodne 1 μm až 100 μm.

Ako oxid kremičitý, tak oxid hlinitý sú známe tým, že na sebe neodmysliteľne nesú určité množstvo pripojených hydroxylov. Pokiaľ sa použijú ako nosič podľa predkladaného vynálezu, potom sa tieto materiály výhodne podrobia zahrievaniu a/alebo chemickej úprave, aby sa znížil obsah hydroxylov. Typické zahrievanie sa uskutočňuje pri teplote 30 °C až 1000 °C počas 10 minút až 50 hodín na vzduchu alebo v inertnej atmosfére alebo za zníženého tlaku. Typická chemická úprava zahŕňa zmiešanie s alkylačným činidlom typu Lewisovej kyseliny, ako sú triuhľovodíkhliníkové zlúčeniny, triuhľovodíkhlor-silánové zlúčeniny, triuhľovodíkhalkoxysilánové zlúčeniny alebo podobné činidlá. Uprednostňované materiály na báze oxidu kremičitého alebo oxidu hlinitého určené na použitie podľa predkladaného vynálezu majú povrchový obsah hydroxylov, ktorý je nižší ako 0,8 mmol hydroxylových skupín na gram tuhého

nosiča, ešte výhodnejšie nižší ako 0,5 mmol na gram. Obsah hydroxylu sa môže stanoviť tak, že sa pridá prebytok dialkylhorčíka do suspenzie tuhého nosiča a známymi technikami sa stanoví množstvo dialkylhorčíka, ktorý zostal v roztoku. Tento spôsob je založený na reakcii:



kde S je tuhý nosič a Alk je C₁ až C₄ alkyl.

Nosič je prípadne nefunkcionalizovaný (s výnimkou hydroxylov, ktoré už boli opísané) alebo funkcionalizovaný pôsobením silánového alebo chlórsilánového funkcionalizačného činidla, ktoré sa pripojí ako silán -(Si-R)= alebo chlórsilán -(Si-Cl)=, kde R je C₁ až C₁₀ uhľovodík.

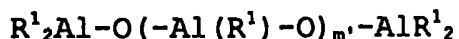
Vhodné funkcionalizačné činidlá sú zlúčeniny, ktoré reagujú s povrchovými hydroxylovými skupinami nosiča alebo reagujú s kremíkom alebo hliníkom matrice. Príklady vhodných funkcionalizačných činidiel zahŕňajú fenylsilán, difenylsilán, metylfenylsilán, dimetylsilán, dietylsilán, chlórtrimetylsilán, hexametyldisilazán, dichlórsilán a dichlórdimetylsilán. Techniky na tvorbu takých funkcionalizovaných zlúčenín oxidu kremičitého alebo oxidu hlinitého boli už opísané v U.S. patentoch č. 3 687 920 a 3 879 368, ktoré sú tu uvedené ako odkazy.

Nosič sa môže tiež upraviť pôsobením zlúčeniny hliníka vybranej z alumoxánovej alebo hliníkovej zlúčeniny AlR₃, kde R je nezávisle v každom prípade vodík alebo R¹ a R¹ je C₁ až C₄ alkyl. Výhodne je hliníková zlúčenina vybraná zo skupiny, ktorá pozostáva z alumoxánov a tris(C₁ až C₄ alkyl)hliníkových zlúčenín. Najuprednostňovanejšie hliníkové zložky sú alumoxány, trimetylhlinitík, trietylhlinitík, triizobutylhlinitík a ich zmesi.

Alumoxány (tiež označované ako aluminoxány) sú oligomérne alebo polymérne hliníkoxylóvé zlúčeniny, ktoré obsahujú reťazce striedajúcich sa atómov hliníka a kyslíka, pričom hliník nesie substituent, výhodne alkyl. O štruktúre alumoxánov sa predpokladá, že je to zlúčenina všeobecného vzorca (XXV):



pre cyklické alumoxány a zlúčenina všeobecného vzorca (XXVI):



(XXVI)

pre lineárne zlúčeniny, kde R^1 je C_1 až C_4 alkyl a m' je celé číslo 1 až 50, výhodne prinajmenšom 4. Alumoxány sú typicky produkty reakcie vody a alkylhliníkovej zlúčeniny, ktorá okrem alkylu prípadne obsahuje halogén alebo alkoxid. Reakcia zmesi niekoľkých rôznych alkylhliníkov, ako je napríklad trimetylhlínik a triizobutylhlínik s vodou vedie k tzv. upraveným alebo zmesným alumoxánom. Uprednostňované alumoxány sú metylalumoxány a metylalumoxány upravené malými množstvami C_2 až C_4 alkylov, najmä izobutylmi. Alumoxány vo všeobecnosti obsahujú malé až podstatné množstvá východiskových alkylhliníkových zlúčenín.

Konkrétne techniky výroby zlúčenín alumoxánového typu zmiešaním alkylhliníkovej zlúčeniny s anorganickou soľou, ktorá obsahuje kryštálovú vodu, sú opísané v US-A-4 542 119. V konkrétnom uprednostňovanom uskutočnení sa alkylhliníková zlúčenina zmieša s regenerovateľnou vodou, ktorá obsahuje zlúčeninu ako je hydratovaný oxid hlinitý, oxid kremičitý alebo iná zlúčenina. To je opísané v EP-A-338 044. Tak sa môžu alumoxány zahrnúť do nosiča tak, že sa nechá reagovať hydratovaný oxid hlinitý alebo oxid kremičitý, ktorý je nepovinne funkcionalizovaný silánom, siloxánom, uhľovodíkokoxysilánom alebo chlór-silánom s tris(C_1 až C_{10} alkyl)hliníkovou zlúčeninou známymi technikami. Uvedené patenty a publikácie alebo ich ekvivalentné prihlášky v USA sú tu uvedené ako odkazy.

Úprava materiálu nosiča tak, aby obsahoval nepovinne alumoxán alebo trialkylhlínik, pozostáva zo zmiešania nosiča s alumoxánovou alebo trialkylhliníkovou zlúčeninou pred, po alebo zároveň s prídанím komplexu alebo aktivovaného katalyzátora. Nepovinne sa zmes tiež zahrieva pod inertnou atmosférou počas obdobia a na teplotu, ktorá postačuje na usadenie alumoxánovej zlúčeniny, trialkylhliníkovej zlúčeniny, komplexu alebo katalytického systému na nosič. Nepovinne sa zložka upravovaného nosiča, ktorá obsahuje alumoxánovú zlúčeninu alebo trialkylhliníkovú zlúčeninu, podrobí jednému alebo viacerým pracovným krokom, pomocou toluénu alebo podobného rozpúšťadla, čím

sa odstráni prebytok alumoxánu, trialkylhliníku alebo akejkolvek inej rozpustnej hliníkovej zlúčeniny, ktorá nie je usadená na nosiči.

Okrem zmiešania nosiča s alumoxánom sa môže tiež generovať alumoxán in situ tak, že sa zmieša nehydrolyzovaný oxid kremičitý alebo oxid hlinitý alebo zvlhčený oxid kremičitý alebo oxid hlinitý s trialkylhliníkovou zlúčeninou nepovinne v prítomnosti inertného rozpúšťadla. Také postupy sú veľmi dobre v danej problematike známe a boli opísané v EP-A-250 600, U.S.-A-4 912 075 a U.S.-A-5 008 228, ktoré sú tu rovnako ako ich zodpovedajúce U.S. prihlášky uvedené ako odkazy. Vhodné alifatické uhľovodíkové rozpúšťadlá zahŕňajú pentán, izopentán, hexán, heptán, oktán, izooktán, nonán, dekán, cyklohexán, metylcyklohexán a kombinácia dvoch alebo viacerých takých rozpúšťadiel. Vhodné aromatické uhľovodíkové rozpúšťadlá sú benzén, toluén, xylén a ďalšie alkylované alebo halogénom substituované aromatické zlúčeniny. Najvýhodnejšie rozpúšťadlo je aromatický uhľovodík, najmä toluén. Po príprave uvedeným spôsobom je žiadúce znížiť zvyškový obsah hydroxylu na úroveň nižšiu ako 1,0 miliekvivalentu OH na gram nosiča akýmkoľvek spôsobom, ktorý je už v danej problematike známy.

Kokatalyzátor podľa predkladaného vynálezu sa môže tiež použiť v spojení s tri(uhľovodík)hliníkovou zlúčeninou, ktorá obsahuje 1 až 10 atómov uhlíka v každej uhľovodíkovej skupine, oligomérnou alebo polymérnou alumoxánovou zlúčeninou, di(uhľovodík)(uhľovodíkoxy)hliníkovou zlúčeninou, ktorá obsahuje 1 až 10 atómov uhlíka v každej uhľovodíkovej alebo uhľovodíkoxylovej skupine, alebo, pokiaľ je to žiadúce, so zmesou uvedených zlúčenín. Tieto hliníkové zlúčeniny sú výhodne použiteľné kvôli ich schopnosti likvidovať v polymerizačnej zmesi nečistoty ako je kyslík, voda a aldehydy. Uprednostňované hliníkové zlúčeniny zahŕňajú C_2 až C_6 trialkylhliníkové zlúčeniny, najmä tie, v ktorých sú ako alkyl, etyl, propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, pentyl, neopentyl alebo izopentyl, a metylalumoxán, upravený metylalumoxán a diizobutylalumoxán. Molárny pomer hliníkovej zlúčeniny ku kovovému komplexu je výhodne 10000 : 1 až 1 : 1000, výhodnejšie 5000 : 1 až 1 : 100 a najvýhodnejšie 1 : 100 až 100 : 1.

V jednom uskutočnení predkladaného vynálezu sa katalytický systém vyrába tak, že obsahuje alumoxán v neaktivujúcom množstve. Alternatívne sa môže katalytický systém vyrobiť tak, že v zásade neobsahuje alumoxán.

Molárne pomery katalyzátor/kokatalyzátor sa používajú v rozsahu 1 : 1000 až 10 : 1, výhodne 1 : 10 až 10 : 1, ešte výhodnejšie 1 : 5 až 1 : 1 a najvýhodnejšie 1 : 1,2 až 1 : 1. Pokiaľ je to žiadúce, môže sa použiť aj zmes aktivačného kokatalyzátora podľa predkladaného vynálezu.

Vo veľmi uprednostňovanom uskutočnení predkladaného vynálezu sa katalytický systém podľa predkladaného vynálezu vyrába tak, že sa aktivátorová zložka, výhodne s obsahom kokatalyzátora, používa v molárnych pomeroch k zložke metalocénového komplexu 0,3 až 5, výhodne 0,5 až 2,5, ešte výhodnejšie 1 až 2 a dokonca ešte výhodnejšie 1 až 1,5.

Dôležitý faktor pri dosahovaní vysokých účinností s katalytickým systémom podľa predkladaného vynálezu je dávkovanie katalyzátora, t.j. množstvo zložky metalocénového komplexu vzťahnuté na molárne množstvo centrálneho kovu komplexu relatívne k hmotnosti zložky materiálu nosiča. Je žiadúce, aby sa zložka metalocénového komplexu použila v množstve 0,1 $\mu\text{mol/g}$ až 25 $\mu\text{mol/g}$ zložky materiálu nosiča, výhodne 0,3 $\mu\text{mol/g}$ až 20 $\mu\text{mol/g}$ zložky materiálu nosiča, ešte výhodnejšie 1 $\mu\text{mol/g}$ až 20 $\mu\text{mol/g}$ zložky materiálu nosiča.

Vo väčšine polymerizačných reakcií je použitý molárny pomer katalyzátora ku polymerizovateľným zlúčeninám 10^{-12} : 1 až 10^{-1} : 1, výhodnejšie 10^{-12} : 1 až 10^{-5} : 1.

Činidlá, ktoré kontrolujú molekulovú hmotnosť, sa môžu v kombinácii s kokatalyzátormi podľa predkladaného vynálezu tiež použiť. Príklady takých činidiel, ktoré kontrolujú molekulovú hmotnosť, sú vodík trialkylhliníkové zlúčeniny alebo ďalšie známe činidlá prenášajúce reťazec. Vodík je prípadne prítomný v polymerizačnom reaktore používanom na polymerizáciu podľa predkladaného vynálezu, žiadúce je, aby molárny pomer vodíka k monoméru bol nižší ako 0,05, výhodne nižší ako 0,02 a najvýhodnejšie nižší ako 0,01.

Katalyzátory na nosiči v ktoromkoľvek postupe podľa predkladaného vynálezu, či ide o plynnú fázu, suspenziu alebo akýkoľvek iný polymerizačný proces, sa môžu použiť na polymerizáciu ďalších polymerizovateľných monomérov vrátane etylénovo nenasýtených monomérov, acetylénových zlúčenín, konjugovaných alebo nekonjugovaných diénov, polyénov a ich zmesí. Uprednostňované monoméry zahŕňajú olefiny, napríklad, α -olefiny, ktoré pozostávajú z 2 až 100000, výhodne z 2 až 30, ešte výhodnejšie z 2 až 8 atómov uhlíka a kombináciu dvoch alebo viacerých takých α -olefinov.

Predovšetkým vhodné α -olefiny zahŕňajú, napríklad, etylén, propylén, 1-butén, 1-pentén, 4-metylpent-1-én, 1-hexén, 1-heptén, 1-oktén, 1-nonén, 1-decén, 1-undecén, 1-dodecén, 1-tridecén, 1-tetradecén, 1-pentadecén a C_{16} až C_{30} α -olefiny alebo ich kombinácie, rovnako ako vinylom ukončené oligomérne alebo polymérne produkty s dlhým reťazcom vzniknuté počas polymerizácie. Výhodne sú α -olefiny etylén, propén, 1-butén, 4-metylpent-1-én, 1-hexén, 1-oktén a kombinácie etylénu a/alebo propénu s jedným alebo viacerými takými ďalšími α -olefinmi. Ďalšie uprednostňované monoméry zahŕňajú styrén, halogénom a alkylom substituované styrény, tetrafluóretylén, vinylcyklobutén, vinylcyklohexén, vinylcyklohexán, vinylchlorid, 1,4-hexadién, dicyklopentadién, etylidénbornén a 1,7-oktadién. Tiež sa môžu použiť zmesi uvedených monomérov.

Uprednostňované skupiny olefinových komonomérov na polymerizácie, kde etylén je monomérom, zahŕňajú propén, 1-butén, 1-pentén, 4-metylpent-1-én, 1-hexén, 1-heptén, 1-oktén, 1-nonén, 1-decén, 1,7-oktadién, 1,5-hexadién, 1,4-pentadién, 1,9-dekadién, etylidénbornén, styrén alebo ich zmesi. Pre polymerizácie, kde je monomérom propén, sú uprednostňované rovnaké komonoméry s tým, že namiesto etylénu sa použije propén.

Makromolekulárne α -olefiny s dlhým reťazcom sú vinylom ukončené polymérne zvyšky, ktoré vznikajú in situ počas kontinuálnych polymerizačných reakcií v roztoku a niektorých ďalších polymerizačných reakcií, ako sú polymerizačné reakcie v plynnej fáze. Za vhodných podmienok výroby sa môžu také

makromolekulárne jednotky s dlhým reťazcom zapolymerizovať do polymérneho produktu spolu s etylénom a ďalšími olefinovými monómérmi s krátkym reťazcom, čím vzniknú vo výslednom polyméri malé množstvá rozvetvení s dlhým reťazcom.

Vo všeobecnosti sa môže polymerizácia uskutočniť za podmienok, ktoré sú v danej problematike dobre známe pre polymerizačné reakcie typu Ziegler-Natta alebo Kaminsky-Sinn. Pokiaľ je to žiadúce, môže sa využiť suspenzia, roztok, plynná fáza alebo vysoký tlak, či v dávkovej alebo kontinuálnej forme, alebo aj ďalšie podmienky výroby. Príklady takých dobre známych polymerizačných postupov sú opísané vo WO 88/02009, U.S. patentoch č. 5 084 534; 5 405 922; 4 588 790; 5 032 652; 4 543 399; 4 564 647; 4 522 987, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazy. Uprednostňované polymerizačné teploty sú 0 °C až 250 °C. Uprednostňované polymerizačné tlaky sú od atmosférického tlaku až po tlak 300 MPa.

Vo veľmi žiadúcom uskutočnení sa postup podľa predkladaného vynálezu uskutočňuje v jedinom reaktore, ktorý má jedinú reakčnú nádobu alebo dve alebo viacero nádob, keď vzniká v zásade rovnaký polyolefinový kopolymérny prostriedok. Tak v tomto uskutočnení nevznikajú polymerizačným postupom podľa predkladaného vynálezu zmesi alebo, v prípade použitia viacerých ako jednej reakčnej nádoby, nie je nutné zmiešavanie, aby vznikli v zásade homogénne polyolefinové kopolymérne prostriedky. Alternatívne sa môže pre katalytický systém využiť viac ako jeden metalocénový komplex alebo dokonca nemetalocénová zložka, čím vznikajú reaktorové zmesi.

V dôležitom aspekte predkladaného vynálezu, ktorý prispieva k dosiahnutiu vysokej katalytickej účinnosti s katalytickým systémom podľa predkladaného vynálezu, je žiadúce, aby sa katalytický systém použil v katalytickej koncentrácii $0,01 \times 10^{-6}$ mol až 6×10^{-6} mol aktívneho katalyzátora na mol monoméru, výhodne v katalytickej koncentrácii $0,01 \times 10^{-6}$ mol až $5,0 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora na mol monoméru, výhodnejšie v katalytickej koncentrácii $0,02 \times 10^{-6}$ mol až $3,0 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora na mol monoméru, ešte výhodnejšie v katalytickej koncentrácii $0,05 \times 10^{-6}$ mol až $3,0 \times$

10^{-6} mol aktívneho katalyzátora na mol monoméru a najvýhodnejšie v katalytickej koncentrácii $0,1 \times 10^{-6}$ mol až $3,0 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora na mol monoméru. Aktívny katalyzátor je v tomto kontexte definovaný ako centrálny kov metalocénového komplexu zložky metalocénového komplexu katalytického systému.

Použitie katalytického systému podľa predkladaného vynálezu pri polymerizačnom procese vedie ku katalytickej účinnosti, ktorá je prinajmenšom 24000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu, výhodne prinajmenšom 48000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu, výhodnejšie prinajmenšom 72000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu, ešte výhodnejšie prinajmenšom 96000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu, ešte výhodnejšie prinajmenšom 144000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu, ešte výhodnejšie prinajmenšom 240000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu a najvýhodnejšie prinajmenšom 384000000 g polyméru na mol katalyzátora za hodinu. Hmotnosť polyméru v gramoch používaná vo vzťahu ku "katalytickej účinnosti" označuje hmotnosť polyméru vzniknutého polymerizačným procesom relatívne ku množstvu aktívneho katalyzátora v móloch potrebného na hodinu. Pokiaľ je katalytický systém použitý v jednom z alternatívnych spôsobov opísaných v predkladanom vynáleze, potom je množstvo katalyzátora jednoducho súčtom množstiev katalyzátorových zložiek.

Polymerizačný postup podľa predkladaného vynálezu sa uskutočňuje postupmi vo všeobecnosti použiteľnými na polymerizáciu v suspenzii. Opis takého postupu je možné nájsť v 6. zväzku Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (John Wiley and Sons), strany 472 až 477 (1986).

Uskutočnenie polymerizácie v suspenzii za vhodných kontrolovaných reakčných podmienok vedie k vzniku polyméru okolo tuhého katalytického systému tak, že polymér sa počas polymerizácie neroztaví ani nerozpustí, ale zostane v diskkrétnej forme vznikajúcej počas reakcie, keď ide výhodne o granulovanú alebo práškovú formu.

Keď sa polymerizačná reakcia uskutočňuje za podmienok polymerizácie v suspenzii, tlak pri polymerizácii je vo

všeobecnosti 0,1 MPa až 10 MPa, výhodne 0,3 MPa až 3 MPa a teplota pri polymerizácii je vo všeobecnosti 20 °C až 115 °C, výhodne 50 °C až 105 °C. Avšak horný limit polymerizačnej teploty je teplota, nad ktorou vyrábaný polymér nezostáva v diskkrétnej forme a mení sa v závislosti na type a hustote vyrábaného polyméru a type použitého rozpúšťadla.

Ako rozpúšťadlá na polymerizáciu v suspenzii sa používajú typické inertné alifatické alebo aromatické uhľovodíkové rozpúšťadlá, vrátane xylénu, benzénu, toluénu, izobutánu, izopentánu, heptánu, hexánu a oktánu. Hexán, izobután a izopentán sú predovšetkým uprednostňované rozpúšťadlá.

Pri výrobe polyméru postupom podľa predkladaného vynálezu sa môže molekulová hmotnosť kontrolovať zmenou koncentrácie vodíka v reakčnom systéme alebo zmenou polymerizačnej teploty tak, ako je opísané v EP 69951, DE 3127133.2 a U.S. 4 542 199, ktoré sú tu uvedené ako odkazy.

Postup podľa predkladaného vynálezu sa môže výhodne použiť na polymerizáciu a kopolymerizáciu olefínov v plynnej fáze. Postupy na polymerizáciu olefínov, najmä homopolymerizáciu a kopolymerizáciu etylénu a propylénu, a kopolymerizáciu etylénu s vyššími α -olefínmi ako je, napríklad, 1-butén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén, sú v danej problematike dobre známe.

Ako postup polymerizácie v plynnej fáze sa môže, napríklad, použiť spôsob s mechanicky miešaným lôžkom alebo plynovým fluidným lôžkom ako polymerizačnou reakčnou zónou. Uprednostňuje sa spôsob, kde sa polymerizácia uskutočňuje vo vertikálnom valcovom polymerizačnom reaktore, ktorý obsahuje fluidné lôžka polymérnych častíc nesených na dierovanej doštičke, fluidnej mriežke alebo prietokom fluidného plynu.

Plyn použitý pre fluidné lôžka obsahuje monomér alebo monoméry, ktoré sa polymerizujú a tiež slúžia ako médium na výmenu tepla, ktoré odoberá reakčné teplo z lôžka. Horúce plyny vychádzajú v hornej časti reaktora, normálne cez tlmiacu zónu, ktorá je tiež známa ako zóna znižovania rýchlosti, ktorá má väčší priemer ako fluidné lôžko a kde sa jemné častice strhávané prúdom plynu môžu gravitáciou vrátiť späť do lôžka. Tiež je výhodné použiť na odstraňovanie veľmi jemných častíc z

horúceho plynu cyklón. Plyn sa potom normálne vracia do lôžka dúchadlom alebo kompresorom a jedným alebo viacerými tepelnými výmeníkmi, v ktorých sa odoberie polymerizačné teplo.

Uprednostňovaný spôsob chladenia lôžka, okrem chladenia sprevádzaného chladením recyklovaného plynu, je dodávanie prchavej tekutiny do lôžka, čím dochádza k ochladzovaniu jej odparovaním. Prchavá tekutina, ktorá sa môže v tomto prípade použiť je, napríklad, prchavá inertná tekutina, napríklad nasýtený uhľovodík, ktorý pozostáva z 3 až 8, výhodne zo 4 až 6 atómov uhlíka. V prípade, že monomér alebo komonomér samotný je prchavá tekutina, alebo sa môže kondenzovať tak, že poskytne takú tekutinu, môže sa dodávať do lôžka, čím vyvolá ochladenie svojím odparením. Príklady olefinových monomérov, ktoré sa môžu týmto spôsobom využiť sú olefiny, ktoré pozostávajú z troch až ôsmich atómov uhlíka, výhodne z troch až šiestich atómov uhlíka. Odparovanie prchavej tekutiny v horúcom fluidnom lôžku vedie k vzniku plynu, ktorý sa mieša s fluidným plynom. Pokiaľ je prchavá tekutina monomér alebo komonomér, potom nastane v lôžku polymerizácia. Odparená tekutina je potom unášaná z reaktora ako časť horúceho recyklovaného plynu a vstupuje do stláčacej/tepelného výmeníkovej časti recyklačnej slučky. Recyklovaný plyn sa ochladí v tepelnom výmeníku a, pokiaľ je teplota, na ktorú sa plyn ochladí, nižšia ako rosný bod, vyzráža sa z plynu tekutina. Je žiadúce túto tekutinu recyklovať kontinuálne do fluidného lôžka. Je možné recyklovať vyzrážanú tekutinu do lôžka ako kvapky tekutiny nesenej v prúde recyklovaného plynu. Tento typ procesu je opísaný, napríklad, v EP 89691, U.S. 4 543 399, WO 94/25495 a U.S. 5 352 749, ktoré sú tu uvedené ako odkazy. Predovšetkým uprednostňovaný spôsob recyklovania tekutiny do lôžka je oddelenie tekutiny z prúdu recyklovaného plynu a opätovné injektovanie do lôžka, výhodne s použitím spôsobu, keď v lôžku vznikajú jemné kvapky tekutiny. Tento typ procesu je opísaný v BP Chemical WO 94/28032, ktorý je tu uvedený ako odkaz.

Polymerizačná reakcia, ktorá prebieha v plynnom fluidnom lôžku, je katalyzovaná kontinuálnym alebo semikontinuálnym pridávaním katalyzátorových zložiek alebo katalytického systému ako celku. Vo veľmi uprednostňovanom spôsobe uskutočnenia sa

katalyzátorové zložky vyrábajú mimo reaktora a tento spôsob pozostáva z:

- 1) umiestnenia jedného alebo viacerých metalocénových komplexov na jednotlivé časti nosiča metalocénu zložky materiálu nosiča alebo na všeobecný metalocénový nosič, čím vznikne jedna alebo viacero jednotlivých zložiek metalocénového komplexu na nosiči;
- 2) umiestnenia jedného alebo viacerých kokatalyzátorov na jednotlivé časti nosiča kokatalyzátora zložky materiálu nosiča alebo na všeobecný kokatalyzátorový nosič, čím vznikne jedna alebo viacero jednotlivých zložiek kokatalyzátora na nosiči;
- 3) spojenia jednej alebo viacerých metalocénových zložiek z bodu 1) a kokatalyzátorových zložiek z bodu 2) v akomkoľvek poradí tak, že katalytický systém vznikne pred jeho umiestnením do reaktora alebo
- 4) vloženia jednej alebo viacerých jednotlivých metalocénových zložiek na nosiči z bodu 1) a jednotlivých kokatalyzátorových zložiek na nosiči z bodu 2) jednotlivo do reaktora.

Polymér vzniká priamo vo fluidnom lôžku katalytickou polymerizáciou monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov na plávajúcich časticách katalyzátora, katalyzátora na nosiči alebo prepolyméru v lôžku. Začiatok polymerizačnej reakcie sa dosiahne použitím lôžka z vopred vytvorených polymérnych častíc, výhodne podobných cieľovému polyolefínu, a úpravou lôžka sušením inertným plynom alebo dusíkom pred vložením katalyzátora, monoméru(ov) a akýchkoľvek ďalších plynov, ktoré sú potrebné na prúd recyklovaného plynu, ako je plynne rozpúšťadlo, vodíkové činidlo prenášajúce reťazec alebo inertný kondenzovateľný plyn, pokiaľ sa pracuje v plynnej fáze v kondenzačnom režime. Vyrábaný polymér sa z fluidného lôžka odoberá kontinuálne alebo diskontinuálne podľa potreby. Také postupy sa používajú komerčne vo veľkom na výrobu polyetylénu s vysokou hustotou (HDPE), polyetylénu so strednou hustotou (MDPE), lineárneho polyetylénu s nízkou hustotou (LLDPE) a polypropylénu.

Postupy v plynnej fáze vhodné na uskutočnenie predkladaného vynálezu sú výhodne kontinuálne postupy, keď dochádza ku kontinuálnemu dodávaniu reaktantov do reakčnej zóny reaktora a odstraňovaniu produktov z reakčnej zóny reaktora, čím sa dosahuje v reakčnej zóne reaktora makroskopická mierka rovnovážneho stavu.

Typicky pracuje fluidné lôžko pri postupe v plynnej fáze pri teplotách vyšších ako 50 °C, výhodne vyšších ako 60 °C a to 60 °C až 110 °C, výhodnejšie vyšších ako 70 °C a to 70 °C až 110 °C a najvýhodnejšie vyšších ako 80 °C.

Typicky závisí molárny pomer komonoméru k monoméru používaný v polymerizácii na požadovanej hustote prostriedku, ktorý sa má vyrobiť, a je 0,5 alebo menej. V prípade, že polymerizácia je kopolymerizácia etylénu alebo propylénu ako jedného z komonomérov a jedného alebo viacerých α -olefínových komonomérov, je žiadúce, aby postup podľa predkladaného vynálezu využíval molárny pomer komonoméru k monoméru, ktorý je nižší ako 0,1, výhodne nižší ako 0,05 a najvýhodnejšie nižší ako 0,01.

Pre veľa polymerizácií, kde sa využíva vodík ako činidlo prenášajúce reťazec, je žiadúce, aby polymerizačný reaktor obsahoval vodík v molárnom pomere vodíka k monoméru, ktorý je nižší ako 0,05, výhodne nižší ako 0,02 a najvýhodnejšie nižší ako 0,01.

Pokiaľ sa vyrábajú polyméry s hustotou 0,85 až 0,98, je žiadúce, aby molárny pomer komonoméru k monoméru bol nižší ako 0,1, pomer vodíka k monoméru bol nižší ako 0,05 a prostriedok sa vyrába v reaktore, ktorého reakčná zóna má teplotu 70 °C alebo vyššiu.

Pokiaľ sa vyrábajú polyméry s hustotou 0,910 až 0,925, je žiadúce, aby molárny pomer komonoméru k monoméru bol nižší ako 0,02, pomer vodíka k monoméru bol nižší ako 0,02 a prostriedok sa vyrába v reaktore, ktorého reakčná zóna má teplotu 70 °C alebo vyššiu.

Pokiaľ sa vyrábajú polyméry s hustotou 0,91 až 0,93, je žiadúce, aby molárny pomer komonoméru k monoméru bol nižší ako

0,2, výhodne nižší ako 0,05 a dokonca ešte výhodnejšie nižší ako 0,02 a najvýhodnejšie 0,01. Typicky je pomer vodíka k monoméru nižší ako 0,5, výhodne nižší ako 0,2, výhodnejšie nižší ako 0,05 a dokonca ešte výhodnejšie nižší ako 0,02 a najvýhodnejšie nižší ako 0,01.

Opísané rozsahy výrobných premenných sú vhodné pre výrobný postup v plynnej fáze podľa predkladaného vynálezu a je vhodný pre ďalšie postupy prispôsobiteľné na použitie podľa predkladaného vynálezu.

Postupy v plynnej fáze prispôsobiteľné na použitie podľa predkladaného vynálezu sú opísané v mnohých patentoch a patentových prihláškach, a to najmä v U.S. patentoch 4 588 790; 4 543 399; 5 352 749; 5 436 304; 5 405 922; 5 462 999; 5 461 123; 5 453 471; 5 032 562; 5 028 670; 5 473 028; 5 106 804; 5 556 238; 5 541 270; 5 608 019; 5 616 661 a EP prihláškach 659 773; 692 500; 780 404; 697 420; 628 343; 593 083; 676 421; 683 176; 699 212; 699 213; 721 798; 728 150; 728 151; 728 771; 728 772; 735 058 a PCT prihláškach WO 94/29032; WO 94/25497; WO 94/25495; WO 94/28032; WO 95/13305; WO 94/26793; WO 95/07642; WO 97/25355; WO 93/11171; WO 95/13305 a WO 95/13306, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazy.

Skúsený odborník ocení, že predkladaný vynález sa môže uskutočniť bez prítomnosti akejkoľvek zložky, ktorá nebola konkrétne opísaná. Nasledujúce príklady sú tu uvedené preto, aby ďalej ilustrovali vynález a nie je ich možné pokladať za akékoľvek obmedzenie vynálezu. Pokiaľ nie je uvedené inak, všetky diely a percentá sú hmotnostné.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklady polymerizácie, ktoré sú tu uvedené, sa uskutočnili v reaktore v plynnej fáze s objemom 13 litrov, ktorý má fluidizačnú zónu s priemerom 10,16 cm a dĺžkou 76,2 cm a zónu znižovania rýchlosti s priemerom 20,32 cm a dĺžkou 25,4 cm, ktorá je pripojená k prechodovej časti, ktorá má kužeľovité steny. Typické pracovné podmienky sú 40 °C až 100 °C, 1,72 MPa až 2,41 MPa celkového tlaku a až 8 hodín reakčný čas. Etylén,

komonómér, vodík a dusík vstupujú v spodnej časti reaktora, kde prechádzajú cez doštičku rozvádžajúcu plyny. Prietok plynu je dvoj až osemnásobok minimálnej fluidizačnej rýchlosti (Fluidization Engeneering, 2. vydanie, D. Kunii a O. Levenspiel, 1991, Butterworth-Heinemann). Väčšina suspen-dovaných tuhých látok sa uvoľní v zóne znižovania rýchlosti. Reakčné plyny vychádzajú v hornej časti zóny znižovania rýchlosti a prechádzajú cez prachový filter, kde sa odstránia aj všetky jemnejšie častice. Plyny potom prechádzajú cez pomocné plynové čerpadlo. Polymér sa necháva počas reakcie hromadiť v reaktore. Celkový tlak v systéme sa udržiava počas reakcie konštantný tak, že sa reguluje tok monoméru do reaktora. Polymér sa odoberá z reaktora do regeneračnej nádoby tak, že sa otvorí ventil umiestnený na spodnej strane fluidizačnej zóny. Regeneračná nádoba pre polymér sa udržiava pri nižšom tlaku ako reaktor. Uvádzaný tlak etylénu, komonoméru a vodíka sa týka parciálnych tlakov.

Spôsob práce použitého reaktora sa označuje ako semivšádzkový. Katalyzátor sa pripravil a umiestnil do katalyzátorového injektora pod inertnou atmosférou v rukavicovej skrini. Injektor sa vybral z rukavicovej skrine a vložil sa do hornej časti reaktora. Do reaktora sa priviedli príslušné množstvá etylénu, 1-buténu, vodíka a dusíka tak, že výsledný tlak bol 2,1 MPa. Potom sa injektoval katalyzátor a obvykle počas 30 minút sa nechal vznikáť polymér. Celkový tlak systému sa počas reakcie udržiaval konštantný reguláciou prietoku monoméru do reaktora. Po 30 minútach sa reaktor vyprázdnil a získal sa polymérny prášok.

Využilo sa niekoľko rôznych predbežných úprav oxidu kremičitého. Jeden postup pozostával zo sušenia 2 gramov oxidu kremičitého pod prúdom dusíka pri teplote 200 °C počas niekoľkých hodín. Oxid kremičitý sa vybral zo sušiackej pece a zmiešal sa s takým množstvom destilovanej vody, ktoré zodpovedá 3 % hmotn. oxidu kremičitého. Oxid kremičitý s obsahom vody sa pretrepal počas 10 minút, aby sa voda rovnomerne dispergovala a rozbili sa hrudy vzniknuté po pridaní vody. Oxid kremičitý sa potom preniesol do inertnej atmosféry rukavicovej skrine, kde sa k toluénovej suspenzii pridal trietylhlíník (TEA) v

množstve, ktoré zodpovedá molárnemu pomeru $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 2/1. Oxid kremičitý sa potom prefiltroval a niekoľkokrát premyl toluénom, aby sa odstránili akékoľvek zvyškové rozpustné zlúčeniny hliníka, ktoré prípadne vznikli počas dehydratácie. Nosiče sa potom sušili za zníženého tlaku, čím sa získal voľne plávajúci prášok.

Druhý spôsob predbežnej úpravy pozostáva najskôr zo sušenia 5 gramov oxidu kremičitého pod prúdom dusíka pri teplote $500\text{ }^\circ\text{C}$ počas 4 hodín. Oxid kremičitý sa potom vybral zo sušiacej pece a preniesol sa do inertnej atmosféry rukavicovej skrine, kde sa k toluénovej suspenzii pridal TEA v množstve, ktoré zodpovedá molárnemu pomeru Al/OH 1/1. To zodpovedá pomeru TEA/oxid kremičitý 1,2 mmol TEA na 1 g oxidu kremičitého. Oxid kremičitý sa potom prefiltroval a niekoľkokrát premyl toluénom, aby sa odstránili akékoľvek zvyškové rozpustné zlúčeniny hliníka, ktoré prípadne vznikli počas dehydratácie. Nosiče sa potom sušili za zníženého tlaku, čím sa získal voľne plávajúci prášok.

Príprava typického katalyzátora na nosiči pozostáva najskôr z prípravy 0,005 M roztokov $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\text{Me}_2)$ a $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\text{s-trans-}\eta^4\text{-1,4-trans,trans-difenyl-but-1,3-dienu})$ a $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ katalyzátora a boránu ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$) kokatalyzátora v toluéne. Aby sa predvlhčil nosič, do oxidu kremičitého sa pridalo príslušné množstvo (typicky 100 μl až 300 μl) toluénu. Potom sa do oxidu kremičitého pridalo príslušné množstvo metalocénového katalyzátora a následne aj príslušné množstvo kokatalyzátora. Potom sa z miešanej zmesi za zníženého tlaku odparili rozpúšťadlá, čím sa získal katalyzátor ako voľne plávajúci prášok.

Príklad 1

Príprava nosiča/katalyzátora

2 gramy oxidu kremičitého typu Davison 948 sa zahrievali na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$ počas 4 hodín pod inertným prúdom dusíka. Oxid kremičitý sa vybral zo sušiacej pece a zmiešal sa so 60 mg destilovanej vody (3 % hmotn. vzťahnuté na silikagél). Oxid kremičitý s obsahom vody sa pretrepal počas 10 minút, aby sa

rovnomerne dispergovala voda a rozbili sa hrudy vzniknuté po pridání vody. Oxid kremičitý sa potom preniesol do inertnej atmosféry rukavicovej skrine, kde sa k nemu pridalo TEA. Oxid kremičitý sa najskôr suspendoval v suchom toluéne a potom sa k nemu pomaly pridalo 855 mg TEA. Množstvo TEA, ktoré sa pridalo, zodpovedá pomeru voda/TEA 1/2. Oxid kremičitý sa potom niekoľkokrát premyl toluénom, aby sa odstránili akékoľvek zvyškové rozpustné zlúčeniny hliníka, ktoré prípadne vznikli počas pôsobenia TEA.

Alikvótna časť (480 μ l) 0,005 M roztoku (2,4 μ mol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(Me₂) v toluéne sa zmiešala s 0,005 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý už bol v tomto príklade opísaný, a predvlhčeného 200 μ l suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (480 μ l) 0,005 M roztoku (2,4 μ mol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok.

Polymerizácia

Získaný katalyzátor sa pridával do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 79 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 3,7 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 2

Alikvótna časť (960 μ l) 0,005 M roztoku (4,8 μ mol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(Me₂) v toluéne sa zmiešala s 0,01 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μ l suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1920 μ l) 0,005 M roztoku (9,6 μ mol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridával do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu

37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 81 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 3,7 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 3

Alikvótna časť (600 µl) 0,005 M roztoku (3,0 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(Me₂) v toluéne sa zmiešala s 0,01 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1800 µl) 0,005 M roztoku (9,0 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 77 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 4 °C. Po 30 minútach sa získalo 6,3 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 4

Alikvótna časť (400 µl) 0,005 M roztoku (2,0 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(Me₂) v toluéne sa zmiešala s 0,01 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1200 µl) 0,005 M roztoku (6,0 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 78 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 2,4 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 5

Alikvótna časť (1000 μl) 0,005 M roztoku (5,0 μmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$) $\text{Ti}(\text{Me}_2)$ v toluéne sa zmiešala s 0,05 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1250 μl) 0,005 M roztoku (6,25 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 82 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 11,8 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 6

Alikvótna časť (600 μl) 0,005 M roztoku (3,0 μmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$) $\text{Ti}(\text{Me}_2)$ v toluéne sa zmiešala s 0,05 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1800 μl) 0,005 M roztoku (9,0 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 80 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 9,4 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 7

Alikvótna časť (600 μl) 0,005 M roztoku (3,0 μmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$) $\text{Ti}(\text{Me}_2)$ v toluéne sa zmiešala s 0,10 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1800 μl) 0,005 M roztoku (9,0 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne.

Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 80 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 4 °C. Po 30 minútach sa získalo 35,2 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 8

Alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1,0 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(Me₂) v toluéne sa zmiešala s 0,10 gramu oxidu kremičitého typu Crosfield ES70Y upraveného rovnakým postupom ako oxid kremičitý typu Davison 948 v minulom príklade. 0,10 g oxidu kremičitého ES70Y bolo predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1,0 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 70 °C. Po 30 minútach sa získalo 14,1 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 9

Príprava nosiča/katalyzátora

5 gramov oxidu kremičitého typu Davison 948 sa zahrievalo na teplotu 150 °C počas 16 hodín. Oxid kremičitý sa vybral zo sušiacej pece a zmiešal sa so 125 ml toluénu. Do tejto suspenzie sa pridalo 1,25 ml TEA. Po 15 minútach sa zmes prefiltrovala, premyla 50 ml toluénu a vysušila sa za zníženého tlaku. Množstvo TEA, ktoré sa pridalo, zodpovedá pomeru TEA/oxid kremičitý 0,25 ml TEA na 1 g oxidu kremičitého. Alikvótna časť (400 µl) 0,005 M roztoku (2,0 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(s-trans- η^4 -1,4-trans,trans-difenyl-1,3-butadiénu) v toluéne sa zmiešala s 0,005 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý už bol v tomto príklade opísaný, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do

suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1200 μ l) 0,005 M roztoku (6,0 μ mol) $B(C_6F_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok.

Polymerizácia

Získaný katalyzátor sa pridal do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 64 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 95 minútach sa získalo 9,9 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 10

Alikvótna časť (1000 μ l) 0,005 M roztoku (5,0 μ mol) (η^5 - $C_5Me_4SiMe_2NCMe_3$) $Ti(\eta^4-C_5H_8)$ v toluéne sa zmiešala s 0,05 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μ l suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1250 μ l) 0,005 M roztoku (6,25 μ mol) $B(C_6F_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 82 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 11,8 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 11

Alikvótna časť (920 μ l) 0,005 M roztoku (4,6 μ mol) (η^5 - $C_5Me_4SiMe_2NCMe_3$) $Ti(\eta^4-C_5H_8)$ v toluéne sa zmiešala s 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μ l suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1020 μ l) 0,005 M roztoku (5,1 μ mol) $B(C_6F_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80

kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 80 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 4 °C. Po 30 minútach sa získalo 20,4 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 12

Alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1,0 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,03 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (600 µl) 0,005 M roztoku (3 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 79 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 2 °C. Po 30 minútach sa získalo 4,6 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 13

Alikvótna časť (160 µl) 0,005 M roztoku (0,8 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,035 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (180 µl) 0,005 M roztoku (0,9 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 76 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 26 minútach sa získalo 11,7 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 14

Alikvótna časť (400 μl) 0,005 M roztoku (2 μmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$) $\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa zmiešala s 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (1200 μl) 0,005 M roztoku (6 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 76 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 2 °C. Po 21 minútach sa získalo 27,7 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 15

Alikvótna časť (120 μl) 0,005 M roztoku (0,6 μmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$) $\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa zmiešala s 0,05 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (140 μl) 0,005 M roztoku (0,7 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridala do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 71 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 18,3 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 16

Alikvótna časť (200 μl) 0,005 M roztoku (1 μmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$) $\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa zmiešala s 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (600 μl) 0,005 M roztoku (3 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v

toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 77 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 3 °C. Po 16,4 minútach sa získalo 48,8 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 17

Alikvótna časť (160 µl) 0,005 M roztoku (0,8 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (180 µl) 0,005 M roztoku (0,9 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 78 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 8 °C. Po 30 minútach sa získalo 41,6 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 18

Alikvótna časť (160 µl) 0,005 M roztoku (0,8 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,4 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (180 µl) 0,005 M roztoku (0,9 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivsádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 76 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 3 °C. Po 30

minútach sa získalo 29,4 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 19

Príprava nosiča/katalyzátora

5 gramov oxidu kremičitého typu Sylopol 948 sa zahrievalo na teplotu 500 °C počas 4 hodín pod inertným prúdom dusíka. Oxid kremičitý sa potom preniesol do inertnej atmosféry rukavicovej skrine, kde sa k nemu pridal TEA. Oxid kremičitý sa najskôr suspendoval v suchom toluéne a potom sa k nemu pomaly pridalo 684 mg TEA. Množstvo TEA, ktoré sa pridalo, zodpovedá pomeru TEA/oxid kremičitý 1,2 mmol na gram oxidu kremičitého. Oxid kremičitý sa potom niekoľkokrát premyl toluénom, aby sa odstránili akékoľvek rozpustné zlúčeniny hliníka.

Alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,10 gramu oxidu kremičitého typu Sylopol 948 upraveného postupom, ktorý už bol v tomto príklade opísaný, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok.

Polymerizácia

Získaný katalyzátor sa pridal do semivšádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 72 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 24,1 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Príklad 20

Alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,10 gramu oxidu kremičitého typu Sylopol 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 19, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (200 µl) 0,005 M roztoku (1 µmol)

$(C_{18}H_{37})_2(CH_3)NH(C_6F_5)_4$ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 70 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 4 °C. Po 30 minútach sa získalo 25,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 2

Príklady katalyzátorov pripravovaných s $(Ti[IV])$

Príklad	μmol katalyzátora na gram oxidu kremičitého	kokatalyzátor /katalyzátor	mol katalyzátora /mol monoméru $\times 10^6$	Normalizovaná ¹ účinnosť katalyzátora
1	480	1,0	0,286	3000000
2	480	2,0	0,572	3000000
3	300	3,0	0,364	4200000
4	200	3,0	0,26	2350000
5	100	1,25	0,598	4000000
6	60	3,0	0,364	6100000
7	30	3,0	0,364	23423000
8	10	1,0	0,130	28165000

¹ $g_{PE}/(mol_{kov} \cdot \text{hodina})$

Tabuľka 3

Príklady katalyzátorov pripravovaných s (Ti[III])

Príklad	μmol katalyzátora na gram oxidu kremičitého	kokatalyzátor /katalyzátor	mol katalyzátora /mol monoméru x 10 ⁶	Normalizovaná ¹ účinnosť katalyzátora
9	400	3,0	0,26	3100000
10	100	1,25	0,598	4700000
11	46	1,1	0,572	8622000
12	33	3,0	0,130	23136000
13	23	1,1	0,104	33670000
14	20	3,0	0,20	40332000
15	12	1,1	0,078	64138000
16	10	3,0	0,130	178200000
17	8	1,1	0,104	107000000
18	2	1,1	0,104	75155000
19	10	1,0	0,130	48100000
20	10	1,0	0,130	50000000

¹ g_{PE} / (mol_{kov} .hodina)

Príklad 21

Alikvótna časť (154 μl) 0,005 M roztoku (0,8 μmol) (η⁵-C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η⁴-C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 μl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (176 μl) 0,005 M roztoku (0,9 μmol) B(C₆F₅)₃ v

toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Katalyzátorový prostriedok obsahoval 8,0 mmol Ti na gram oxidu kremičitého pri pomere kokatalyzátor/katalyzátor = 1,1. Získaný katalyzátor sa pridal do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 76 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 4 °C. Po 7 minútach sa získalo 25,5 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 4.

Príklad 22

Alikvótna časť (308 µl) 0,005 M roztoku (1,5 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,2 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (352 µl) 0,005 M roztoku (1,8 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Katalyzátorový prostriedok obsahoval 7,5 mmol Ti na gram oxidu kremičitého pri pomere kokatalyzátor/katalyzátor = 1,2. Získaný katalyzátor sa pridal do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 75 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 10 °C. Po 5 minútach sa získalo 37,9 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 4.

Príklad 23

Alikvótna časť (193 µl) 0,005 M roztoku (1,0 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa zmiešala s 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 1, a predvlhčeného 200 µl suchého toluénu. Potom sa do suspendovaného oxidu kremičitého pridala alikvótna časť (578 µl) 0,005 M roztoku (3,0 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Katalyzátorový prostriedok obsahoval 10 mmol Ti na gram oxidu kremičitého pri pomere kokatalyzátor/katalyzátor = 3.

Získaný katalyzátor sa pridal do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 77 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo k zvýšeniu teploty o 4 °C. Po 4,4 minútach sa získalo 29,6 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Vysoko účinný katalytický systém

Príklad	μmol	kokatalyzátor	mol	Normalizovaná ¹
	katalyzátora	/katalyzátor	katalyzátora	účinnosť
	na gram		/mol	katalyzátora
	oxidu		monoméru	
	kremičitého		x 10 ⁶	
21	8,0	1,1	0,18	268240000
22	7,5	3,2	0,33	311350000
23	10	3	0,22	402360000

¹ g_{PE} / (mol_{kov} .hodina)

Katalyzátorové prostriedky pre príklady 24 až 26

Príprava katalyzátora EG4

17,0 kg oxidu kremičitého typu Crosfield ES70 (kalcinovaného pri teplote 500 °C) sa suspendovalo v 110 litroch hexánu a potom sa pridalo 25,8 litra 0,989 M TEA a suspenzia sa pretrepávala počas 2 hodín pri teplote 30 °C. Oxid kremičitý sa nechal usadiť a hexán sa odlial. Oxid kremičitý sa niekoľkokrát premyl hexánom, pokiaľ koncentrácia Al v premývacom hexáne nebola nižšia ako 1 mmol Al na liter. Potom sa oxid kremičitý sušil za zníženého tlaku pri teplote 60 °C.

3 g tohto oxidu kremičitého typu ES70 upraveného TEA sa suspendovali v 15 ml suchého toluénu a potom sa pridalo 0,34 ml roztoku tris(pentafluórfenyl)bóru v toluéne s koncentráciou 7,85 % hmotn. Zmes sa dobre pretrepala a potom sa v tuhom stave pridalo 0,025 g rac[1,2-etándiylbis(1-indenyl)]zirkón-s-trans-(η^4 -trans,trans-1,4-difenyl-1,3-butadiénu). Rozpúšťadlo sa odparilo za zníženého tlaku pri teplote 25 °C, čím sa získal červený prášok, ktorý dobre pláva.

Príprava katalyzátora EG6

20,0 kg oxidu kremičitého typu Crosfield ES70 (kalcinovaného pri teplote 500 °C) sa suspendovalo v 110 litroch hexánu a potom sa pridalo 31,1 litra 0,940 M TEA a suspenzia sa pretrepávala počas 2 hodín pri teplote 30 °C. Oxid kremičitý sa nechal usadiť a hexán sa odlial. Oxid kremičitý sa niekoľkokrát premyl hexánom, pokiaľ koncentrácia Al v premývacom hexáne nebola nižšia ako 1 mmol Al na liter. Potom sa oxid kremičitý sušil za zníženého tlaku pri teplote 60 °C.

3 g tohto oxidu kremičitého typu ES70 upraveného TEA sa suspendovali v 15 ml suchého toluénu a potom sa pridalo 0,69 ml roztoku tris(pentafluórfenyl)bóru v toluéne s koncentráciou 7,85 % hmotn. Zmes sa dobre pretrepala a potom sa v tuhom stave pridalo 0,051 g rac[1,2-etándiylbis(1-indenyl)]zirkón-s-trans-(η^4 -trans,trans-1,4-difenyl-1,3-butadiénu). Rozpúšťadlo sa odparilo za zníženého tlaku pri teplote 25 °C, čím sa získal červený prášok, ktorý dobre pláva.

Príprava katalyzátora PGD89

100 g oxidu kremičitého typu ES70 upraveného TEA postupom opísaným pre EG6 sa suspendovalo v 350 ml suchého toluénu. Potom sa pridalo 11,30 ml roztoku tris(pentafluórfenyl)bóru v toluéne s koncentráciou 7,85 % hmotn. Zmes sa dobre pretrepala a potom sa v tuhom stave pridalo 0,845 g rac[1,2-etándiylbis(1-indenyl)]zirkón-s-trans(η^4 -trans,trans-1,4-difenyl-1,3-butadiénu). Rozpúšťadlo sa odparilo za zníženého tlaku pri teplote 35 °C, čím sa získal ružovočervený prášok, ktorý dobre pláva.

Polymerizačné testy

Príklad 24

Do suchého reaktora s objemom 2,5 litra predhriateho na 85 °C pod prúdom dusíka sa pridalo 324 g NaCl, 0,944 g oxidu kremičitého upraveného TEA a táto zmes sa pretrepávala počas 15 minút. Reaktor sa ochladil na 70 °C a natlakoval sa na 0,65 MPa C_2H_4 . Potom sa do reaktora pridal 1-hexén. Pomocou vysokotlakového dusíka sa do reaktora injektovala zmes 0,230 g katalyzátora EG4 a 0,585 g oxidu kremičitého upraveného TEA. Teplota, tlak C_2H_4 a množstvo 1-hexénu sa počas testu udržiavali na konštantnej hodnote. Celkový čas polymerizácie bol 106 minút. Počas testu bol priemerný pomer 1-hexénu k C_2H_4 0,0087. Reaktor sa potom otvoril a ochladil a po vymytí solí sa získalo 141 g polyméru, čím sa dosiahla aktivita 53,4 g na gram katalyzátora za hodinu. Hustota polyméru bola 0,920 g/ml a $M_{12,16}$ bol 3,16. Sypná hmotnosť prášku bola 0,37 g/ml. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 5.

Príklad 25

Do suchého reaktora s objemom 2,5 litra predhriateho na 85 °C pod prúdom dusíka sa pridalo 297 g NaCl, 0,906 g oxidu kremičitého upraveného TIBA a táto zmes sa pretrepávala počas 15 minút. Reaktor sa ochladil na 70 °C a natlakoval sa na 0,65 MPa C_2H_4 . Potom sa do reaktora pridal 1-hexén. Pomocou vysokotlakového dusíka sa do reaktora injektovala zmes 0,219 g katalyzátora EG6 a 0,549 g oxidu kremičitého upraveného TIBA. Teplota, tlak C_2H_4 a množstvo 1-hexénu sa počas testu udržiavali na konštantnej hodnote. Celkový čas polymerizácie bol 182 minút. Počas testu bol priemerný pomer 1-hexénu k C_2H_4 0,0085. Reaktor sa potom otvoril a ochladil a po vymytí solí sa získalo 194 g polyméru, čím sa dosiahla aktivita 44,9 g na gram katalyzátora za hodinu. Hustota polyméru bola 0,922 g/ml a $M_{12,16}$ bol 2,3. Sypná hmotnosť prášku bola 0,37 g/ml. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 5.

Príklad 26

Do suchého reaktora s objemom 2,5 litra predhriateho na 85 °C pod prúdom dusíka sa pridalo 281 g NaCl, 0,977 g oxidu

kremičitého upraveného TIBA a táto zmes sa pretrepávala počas 15 minút. Reaktor sa ochladil na 70 °C a natlakoval sa na 0,65 MPa C_2H_4 . Potom sa do reaktora pridal 1-hexén. Pomocou vysokotlakového dusíka sa do reaktora injektovala zmes 0,204 g katalyzátora PGD89 a 0,646 g oxidu kremičitého upraveného TIBA. Teplota, tlak C_2H_4 a množstvo 1-hexénu sa počas testu udržiavali na konštantnej hodnote. Celkový čas polymerizácie bol 88 minút. Počas testu bol priemerný pomer 1-hexénu k C_2H_4 0,0087. Reaktor sa potom otvoril a ochladil a po vymytí solí sa získalo 90 g polyméru, čím sa dosiahla aktivita 46,3 g na gram katalyzátora za hodinu. Hustota polyméru bola 0,915 g/ml a $M_{12,16}$ bol 12,9. Sypná hmotnosť prášku bola 0,39 g/ml. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Príklady katalytických systémov so Zr

Príklad	μmol katalyzátora na gram oxidu kremičitého	kokatalyzátor /katalyzátor	mol katalyzátora /mol monoméru $\times 10^6$	Normalizovaná ¹ účinnosť katalyzátora
24	15,0	1,0	5,98	23000000
25	30,0	1,0	11,39	14600000
26	15,0	1,0	5,30	20000000

¹ g_{PE}/(mol_{kov} .hodina)

Príklady 27 až 31

Príprava nosiča/katalyzátora

50 gramov oxidu kremičitého typu Crosfield ES-70 sa kalcinovalo na vzduchu pri teplote 500 °C počas štyroch hodín. Oxid kremičitý sa ochladil na 200 °C, preniesol sa do Schenkovej nádoby s objemom 500 ml, ktorá sa potom evakovala a

preniesla do inertnej atmosféry rukavicovej skrine, kde bol oxid kremičitý upravený TEA. 20 g kalcinovaného oxidu kremičitého sa presne navážilo do Schenkovej nádoby s objemom 200 ml a potom sa pridalo také množstvo hexánu, aby vznikla suspenzia. Potom sa za ručného trepania do uvedenej nádoby s obsahom suspendovaného oxidu kremičitého pridalo 30,8 ml 1 M TEA. Po pridaní TEA sa nádoba nechala stáť v klude počas troch hodín. Upravený oxid kremičitý sa odfiltroval, premyl niekoľkokrát hexánom a vysušil sa za zníženého tlaku pri laboratórnej teplote, čím sa získalo 22,5 g oxidu kremičitého upraveného TEA.

3 g upraveného oxidu kremičitého sa presne navážili do každej z piatich Schenkových nádob s objemom 100 ml. Potom sa pridalo do každej nádoby 15 ml toluénu, aby vznikla suspenzia. Do každej nádoby sa pridala alikvótna časť 0,025 M roztoku etylénbisindenylzirkóndifenylbutadiénu (EBI-Zr-DPB) v toluéne a 0,10 M roztoku boránu v toluéne a rozpúšťadlo sa odparilo za zníženého tlaku pri laboratórnej teplote a za pretrepávania každej nádoby rukou. Nominálne koncentrácie EBI-Zr-DPB a FAB v $\mu\text{l/g}$ sú pre každý katalyzátorový prostriedok uvedené v tabuľke 6.

Polymerizácia

V každom z piatich oddelených pokusov sa 0,1 g katalyzátora pridalo do suchého reaktora (ADPR), ktorý bol pod tlakom etylénu 0,74 MPa, tlakom dusíka 0,1 MPa a tlakom 1-hexénu 0,004 MPa. Priemerná teplota počas 90 minút polymerizácie bola 70 °C. Výsledky polymerizácie sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6

Príklady katalytických systémov so Zr

Príklad	μmol katalyzátora na gram oxidu kremičitého	kokatalyzátor /katalyzátor	mol katalyzátora /mol monoméru $\times 10^6$	Normalizovaná ¹ účinnosť katalyzátora
27	15,0	1,0	2,28	18300000
28	15,0	2,0	2,28	27200000
29	22,5	1,0	3,42	21600000
30	30	0,5	4,56	13600000
31	30	1,0	4,56	11200000

¹ $g_{PE}/(\text{mol}_{\text{kov}} \cdot \text{hodina})$

Pre príklady 32 až 45 bolo množstvo nosiča oxidu kremičitého potrebného na požadované množstvo metalocénu rozdelené na dva rovnaké diely, keď katalyzátor bol nesený na jednej časti a príslušné množstvo kokatalyzátora bolo nesené na druhej časti. Dve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidva vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do reaktora.

Príklad 32

Príprava katalyzátora na nosiči

2 gramy oxidu kremičitého typu Davison 948 sa kalcinovali pri teplote 500 °C počas 4 hodín pod inertným prúdom dusíka. Oxid kremičitý sa potom preniesol do inertnej atmosféry rukavicovej skrine, kde bol upravený TEA. Oxid kremičitý sa

suspendoval v suchom toluéne a pomaly sa k nemu pridalo 2,4 mmol TEA. Množstvo TEA, ktoré sa pridalo, zodpovedá pomeru hydroxyl/TEA 1/1 (1,2 mmol TEA na gram oxidu kremičitého). Oxid kremičitý sa potom niekoľkokrát premyl toluénom, aby sa odstránili akékoľvek zvyškové rozpustné zlúčeniny hliníka, ktoré prípadne vznikli počas pôsobenia TEA.

200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa pridalo k 0,1 gramu oxidu kremičitého typu Davison 948 upraveného postupom, ktorý už bol v tomto príklade opísaný, a predvlhčeného 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Získaný katalyzátor sa pridal do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 70 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 0,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 33

200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 100 μ l 0,005 M roztoku (0,5 μ mol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 69 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej

reakcii. Po 30 minútach sa získalo 13,6 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 34

200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_9)$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 66 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora došlo počas prvých 5 minút polymerizácie k zvýšeniu teploty o 4 °C a tá potom zostala konštantná na 70 °C počas celého pokusu. Po 30 minútach sa získalo 22,2 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 35

200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_9)$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do

injektora katalyzátora a injektovala sa do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 66 °C s tým, že sa zvýšila o 4 °C exotermickou reakciou. Teplota potom zostala konštantná na 69 °C počas celej polymerizácie. Po 30 minútach sa získalo 25,5 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 36

200 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 400 µl 0,005 M roztoku (2 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Katalyzátor sa injektoval pri teplote 67 °C s tým, že sa zvýšila o 2 °C exotermickou reakciou. Teplota sa potom zvýšila o ďalšie 4 °C počas prvých 10 minút polymerizácie a potom sa počas zvyšných 20 minút opäť o 4 °C znížila. Po 30 minútach sa získalo 36,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 37

200 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Katalyzátor sa potom umiestnil do injektora katalyzátora a injektoval sa do semivládzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu

37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 70 °C. Po 30 minútach sa získalo 0,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 38

400 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 100 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Katalyzátor sa injektoval pri teplote 68 °C s tým, že sa zvýšila o 2 °C exotermickou reakciou. Teplota potom zostala konštantná na 70 °C počas celej polymerizácie. Po 30 minútach sa získalo 8,8 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 39

200 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) (η^5 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)Ti(η^4 -C₅H₈) v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 50 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) B(C₆F₅)₃ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do

injektora katalyzátora a injektovala sa do semivšádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Katalyzátor sa injektoval pri teplote 68 °C s tým, že sa zvýšila o 1 °C exotermickou reakciou. Teplota potom zostala konštantná na 69 °C počas celej polymerizácie. Po 30 minútach sa získalo 4,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 40

200 μl 0,005 M roztoku (1 μmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 100 μl 0,005 M roztoku (2 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivšádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Katalyzátor sa injektoval pri teplote 68 °C s tým, že sa zvýšila o 2 °C exotermickou reakciou. Teplota sa potom zvýšila na 74 °C počas prvých 10 minút a potom sa počas zvyšných 20 minút opäť znížila na 69 °C. Po 30 minútach sa získalo 9,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 41

400 μl 0,005 M roztoku (1 μmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 400 μl 0,005 M roztoku (2 μmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,05 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μl suchého toluénu.

Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Katalyzátor sa injektoval pri teplote 66 °C. Teplota sa potom zvýšila na 74 °C počas ďalších 11 minút. Po 11 minútach sa získalo 5,5 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 42

200 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 200 µl 0,005 M roztoku (2 µmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 µl suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Katalyzátor sa injektoval pri teplote 70 °C s tým, že sa zvýšila o 2 °C exotermickou reakciou. Teplota potom zostala konštantná na 72 °C počas celej polymerizácie. Po 30 minútach sa získalo 11,1 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 43

200 µl 0,005 M roztoku (1 µmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 µl

suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 400 μ l 0,005 M roztoku (2 μ mol) $B(C_6F_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid kremičitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 71 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 10,5 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 44

200 μ l 0,005 M roztoku (1 μ mol) $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)Ti(\eta^4-C_5H_8)$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Katalyzátor sa potom umiestnil do injektora katalyzátora a injektoval sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 68 °C. Po 30 minútach sa získalo 0,0 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Príklad 45

400 μ l 0,005 M roztoku (2 μ mol) $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)Ti(\eta^4-C_5H_8)$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom, ktorý bol opísaný v príklade 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. 400 μ l 0,005 M roztoku (2 μ mol) $B(C_6F_5)_3$ v toluéne sa pridalo k 0,025 gramu oxidu kremičitého upraveného postupom podľa príkladu 32 v 200 μ l suchého toluénu. Rozpúšťadlo sa odparilo, čím sa získal voľne plávajúci prášok. Obidve časti, a to oxid kremičitý s obsahom katalyzátora a oxid

kremitý s obsahom kokatalyzátora, ktoré boli obidve vo forme voľne plávajúceho prášku, sa zmiešali a prudko premiešavali počas 5 sekúnd až 10 sekúnd. Zmes sa potom umiestnila do injektora katalyzátora a injektovala sa do semivádzkového reaktora pre plynnú fázu, ktorý bol pod tlakom etylénu 1654,80 kPa, 1-buténu 37,23 kPa, vodíka 8,96 kPa a dusíka 365,44 kPa. Teplota počas polymerizácie bola 69 °C. Po injektovaní katalyzátora do reaktora nedošlo k žiadnej exotermickej reakcii. Po 30 minútach sa získalo 18,3 gramu polyméru. Výsledky tohto pokusu sú uvedené v tabuľke 7.

Tabuľka 7

Príklady oddelených katalytických systémov na nosiči

Príklad	μmol katalyzátora na gram oxidu kremičitého	kokatalyzátor /katalyzátor	mol katalyzátora /mol monoméru $\times 10^6$	Normalizovaná ¹ účinnosť katalyzátora
32	10	0	0,130	0
33	10	0,5	0,130	27200000
34	10	1,0	0,130	44300000
35	10	1,0	0,130	51000000
36	10	2,0	0,130	72000000
37	20	0	0,130	0
38	20	0,25	0,260	8800000
39	20	0,25	0,130	8000000
40	20	0,5	0,130	18000000
41	20	1,0	0,260	14500000
42	20	1,0	0,130	22200000
43	20	2,0	0,130	21000000
44	40	0	0,130	0
45	40	1,0	0,260	18300000

¹ $\text{g}_{\text{PE}} / (\text{mol}_{\text{kov}} \cdot \text{hodina})$

Priemyselná využiteľnosť

Prostriedky podľa predkladaného vynálezu sú priemyselne využiteľné pri výrobe polyolefínov s vysokým výťažkom.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, ktorou vzniká polymér, vyznačujúci sa tým, že sa uskutočňuje v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora pozostávajúcich zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov použitých v celkovom rozsahu množstva $0,1 \text{ } \mu\text{mol}$ metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až $25 \text{ } \mu\text{mol}$ metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča,
- 3) aktivátorovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých aktivátorov použitých v rozsahu molárnych pomerov celkového množstva mólov aktivátora k celkovému množstvu metalocénového komplexu $0,5$ až $2,5$,

kde je katalytický systém použitý v koncentrácii v rozsahu $0,01 \times 10^{-6} \text{ mol}$ aktívneho katalyzátora/mol monoméru až $6 \times 10^{-6} \text{ mol}$ aktívneho katalyzátora/mol monoméru a výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $2,4 \times 10^7 \text{ g}$ polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

2. Spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, ktorou vzniká polymér, vyznačujúci sa tým, že sa uskutočňuje v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora pozostávajúcich zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov, ktoré všetky

obsahujú ako centrálny atóm titán, použitých v celkovom rozsahu množstva 0,1 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až 25 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča,

- 3) aktivátorovej zložky, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých aktivátorov použitých v rozsahu molárnych pomerov celkového množstva mólov aktivátora k celkovému množstvu metalocénového komplexu 0,5 až 2,5,

kde výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $2,4 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

3. Spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo olefinového monoméru a jedného alebo viacerých komonomérov, ktorou vzniká polymér, vyznačujúci sa tým, že sa uskutočňuje v polymerizačnom reaktore v prítomnosti katalytického systému na nosiči určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora pozostávajúcich zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov, ktoré obsahujú ako centrálny atóm titán vo formálnom oxidačnom stave 2+, použitých v celkovom rozsahu množstva 0,1 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča až 25 μmol metalocénového komplexu/gram zložky materiálu nosiča,
- 3) aktivátorovej zložky,

kde výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $2,4 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

4. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že sa zložka metalocénového komplexu používa v rozsahu množstva 0,3 μmol /gram zložky materiálu nosiča až 20 μmol /gram zložky materiálu nosiča.

5. Spôsob podľa nároku 4, vyznačujúci sa tým, že sa zložka metalocénového komplexu používa v rozsahu množstva 1 μmol /gram zložky materiálu nosiča až 20 μmol /gram zložky materiálu nosiča.

6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že sa aktivátorová zložka používa v rozsahu molárnych pomerov k zložke metalocénového komplexu 1 až 2.

7. Spôsob podľa nároku 6, vyznačujúci sa tým, že sa aktivátorová zložka používa v rozsahu molárnych pomerov k zložke metalocénového komplexu 1 až 1,5.

8. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa katalytický systém používa v reaktore v katalytickej koncentrácii v rozsahu $0,02 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru až 3×10^{-6} mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru.

9. Spôsob podľa nároku 8, vyznačujúci sa tým, že sa katalytický systém používa v reaktore v katalytickej koncentrácii v rozsahu $0,05 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru až 3×10^{-6} mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru.

10. Spôsob podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že sa katalytický systém používa v reaktore v katalytickej koncentrácii v rozsahu $0,1 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru až 3×10^{-6} mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru.

11. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 10, vyznačujúci sa tým, že katalytická účinnosť je vyššia ako $4,8 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

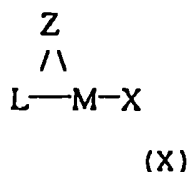
12. Spôsob podľa nároku 11, vyznačujúci sa tým, že katalytická účinnosť je vyššia ako $9,6 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

13. Spôsob podľa nároku 12, vyznačujúci sa tým, že katalytická účinnosť je vyššia ako $14,4 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

14. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že katalytická účinnosť je vyššia ako 24×10^7 g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

15. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 14, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím mono-Cp metalocénového komplexu.

16. Spôsob podľa nároku 15, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím metalocénového komplexu všeobecného vzorca (X):



kde

M je titán alebo zirkón vo formálnom oxidačnom stupni +2,

L je skupina, ktorá obsahuje cyklický delokalizovaný aniónový π -systém, cez ktorý je táto skupina viazaná k M, a táto skupina je zároveň viazaná k Z,

Z je skupina viazaná k M cez σ -väzbu, ktorá obsahuje bór a členy 14. skupiny periodickej tabuľky prvkov a tiež obsahuje prvok vybraný zo skupiny, ktorá pozostáva z dusíka, fosforu, síry a kyslíka, keď táto skupina pozostáva až zo 60 nevodíkových atómov, a

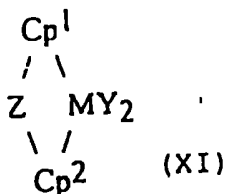
X je neutrálny konjugovaný alebo nekonjugovaný dién, nepovinne substituovaný jednou alebo viacerými skupinami vybranými z uhľovodíkových alebo trimetylsilylových skupín, keď toto X pozostáva až zo 40 atómov uhlíka a tvorí π -komplex s M.

17. Spôsob podľa nároku 1 alebo podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že mono-Cp metalocénový komplex má ako centrálny atóm Ti vo formálnom oxidačnom stave +3 alebo +4.

18. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 14, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím bis-Cp metalocénového komplexu.

19. Spôsob podľa nároku 18, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím premosteného bis-Cp metalocénového komplexu.

20. Spôsob podľa nároku 19, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím metalocénového komplexu všeobecného vzorca (XI):



kde

Cp^1 , Cp^2 sú nezávisle substituované alebo nesubstituované indenylly alebo hydrogenované indenylly,

Y je jednoväzbový aniónový ligand alebo je Y_2 dién,

M je zirkón, titán alebo hafnium a

Z je premostujúca skupina, ktorá pozostáva z alkylénu, ktorý pozostáva z 1 až 20 atómov uhlíka alebo dialkylsilylu alebo dialkylgermylu alebo alkylfosfinu alebo alkylamínu.

21. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 20, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím jediného metalocénového komplexu.

22. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 20, vyznačujúci sa tým, že zložka metalocénového komplexu bola vyrobená s použitím dvoch alebo viacerých metalocénových komplexov, alebo bola vyrobená s použitím prínajmenšom jedného metalocénového komplexu a prínajmenšom jedného nemetalocénového komplexu, alebo bol katalytický systém vyrobený s použitím zložiek metalocénového komplexu z prínajmenšom dvoch z nárokov 1 až 3.

23. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 22, vyznačujúci sa tým, že zložka materiálu nosiča zahŕňa polymér, anorganický oxid, halogenid kovu, predpolymerizovaný polymérny substrát alebo ich zmes.

24. Spôsob podľa nároku 23, vyznačujúci sa tým, že zložka materiálu nosiča zahŕňa anorganický oxid.

25. Spôsob podľa nároku 24, vyznačujúci sa tým, že zložka materiálu nosiča zahŕňa oxid kremičitý, oxid hlinitý, oxid kremičitý - oxid hlinitý alebo ich zmes.

26. Spôsob podľa nároku 25, vyznačujúci sa tým, že zložka materiálu nosiča zahŕňa oxid kremičitý, oxid hlinitý, oxid kremičitý - oxid hlinitý alebo ich zmes, ktoré boli upravené TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , B_2O_3 alebo ich zmesou.
27. Spôsob podľa nároku 23, vyznačujúci sa tým, že zložka materiálu nosiča zahŕňa polymér.
28. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 27, vyznačujúci sa tým, že aktivátorová zložka zahŕňa kokatalyzátor.
29. Spôsob podľa nároku 28, vyznačujúci sa tým, že kokatalyzátor je tris(pentafluórfenyl)borán, N-R^3 , N-R^4 anilíniumtetrakis(pentafluórfenyl)borát, kde R^3 a R^4 sú nezávisle substituované alebo nesubstituované nasýtené uhľovodíky, ktoré pozostávajú z 1 až 8 atómov uhlíka, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{NHCH}_3)^+(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ alebo $(\text{R}^1\text{R}^2\text{NHCH}_3)^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, kde R^1 a R^2 sú nezávisle substituované alebo nesubstituované nasýtené uhľovodíky, ktoré pozostávajú z 12 až 30 atómov uhlíka.
30. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 29, vyznačujúci sa tým, že katalytický systém bol vyrobený tak, že obsahuje alumoxán v neaktivujúcej koncentrácii.
31. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 29, vyznačujúci sa tým, že katalytický systém bol vyrobený tak, že neobsahuje alumoxán.
32. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 31, vyznačujúci sa tým, že jedna alebo viacero zložiek katalyzátora alebo kokatalytického systému ako celku bola predpolymerizovaná.
33. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 32, vyznačujúci sa tým, že etylén je monomér a komonomér je propén, 1-butén, 1-pentén, 4-metylpent-1-én, 1-hexén, 1-heptén, 1-oktén, 1-nonén, 1-decén, 1,7-oktadién, 1,5-hexadién, 1,4-pentadién, 1,9-dekadién, etylidénbornén, styrén, metylstyrén alebo ich zmes.
34. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 32, vyznačujúci sa tým, že propén je monomér a komonomér je etylén, 1-butén, 1-pentén, 4-metylpent-1-én, 1-hexén, 1-heptén, 1-oktén, 1-nonén, 1-decén, 1,7-oktadién, 1,5-hexadién, 1,4-pentadién, 1,9-

dekadién, etylidénbornén, styren, metylstyren alebo ich zmes.

35. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 34, vyznačujúci sa tým, že spôsob je kontinuálny spôsob uskutočňovaný v jedinom reaktore pre plynnú fázu.

36. Spôsob podľa nároku 35, vyznačujúci sa tým, že sa spôsob uskutočňuje v reaktore pre plynnú fázu, ktorý pracuje v kondenzačnom režime.

37. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 34, vyznačujúci sa tým, že spôsob je kontinuálny spôsob uskutočňovaný v jedinom reaktore pre suspenziu.

38. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 34, vyznačujúci sa tým, že sa spôsob uskutočňuje v dvoch alebo viacerých reaktoroch, nepovinne v prítomnosti jedného alebo viacerých prídavných metalocénových alebo nemetalocénových katalytických systémov.

39. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 38, vyznačujúci sa tým, že sa polymér vyrába v reaktore v reakčnej zóne, ktorá má teplotu 60 °C alebo vyššiu.

40. Spôsob podľa nároku 39, vyznačujúci sa tým, že sa polymér vyrába v reaktore v reakčnej zóne, ktorá má teplotu 70 °C alebo vyššiu.

41. Spôsob podľa nároku 40, vyznačujúci sa tým, že sa polymér vyrába v reaktore v reakčnej zóne, ktorá má teplotu 80 °C alebo vyššiu.

42. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 41, vyznačujúci sa tým, že polymerizácia je kopolymerizácia etylénu alebo propylénu ako monoméru a jedného alebo viacerých α -olefinových komonomérov v molárnom pomere komonoméru k monoméru, ktorý je nižší ako 0,1.

43. Spôsob podľa nároku 42, vyznačujúci sa tým, že polymerizácia je kopolymerizácia etylénu alebo propylénu ako monoméru a jedného alebo viacerých α -olefinových komonomérov v molárnom pomere komonoméru k monoméru, ktorý je nižší ako 0,05.

44. Spôsob podľa nároku 43, vyznačujúci sa tým, že polymerizácia je kopolymerizácia etylénu alebo propylénu ako monoméru a jedného alebo viacerých α -olefínových komonomérov v molárnom pomere komonoméru k monoméru, ktorý je nižší ako 0,02.

45. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 44, vyznačujúci sa tým, že polymerizačný reaktor obsahuje vodík v molárnom pomere vodíka k monoméru, ktorý je nižší ako 0,05.

46. Spôsob podľa nároku 45, vyznačujúci sa tým, že polymerizačný reaktor obsahuje vodík v molárnom pomere vodíka k monoméru, ktorý je nižší ako 0,02.

47. Spôsob podľa nároku 46, vyznačujúci sa tým, že polymerizačný reaktor obsahuje vodík v molárnom pomere vodíka k monoméru, ktorý je nižší ako 0,01.

48. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 47, vyznačujúci sa tým, že hustota polyméru je 0,85 až 0,98, molárny pomer komonoméru k monoméru je nižší ako 0,1, pomer vodíka k monoméru je nižší ako 0,05 a prostriedok sa vyrába v reaktore v reakčnej zóne, ktorá má teplotu 70 °C alebo vyššiu.

49. Spôsob podľa nároku 1 až 48, vyznačujúci sa tým, že hustota polyméru je 0,910 až 0,925, molárny pomer komonoméru k monoméru je nižší ako 0,02, pomer vodíka k monoméru je nižší ako 0,02 a prostriedok sa vyrába v reaktore v reakčnej zóne, ktorá má teplotu 70 °C alebo vyššiu.

50. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 49, vyznačujúci sa tým, že sa katalytický systém vyrába mimo reaktora tak, že sa zmiešajú katalyzátorové zložky v akomkoľvek poradí, a to buď mokrým spôsobom nanášania alebo suchým spôsobom nanášania.

51. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 50, vyznačujúci sa tým, že sa katalytický systém vyrába mimo reaktora a tento spôsob zahŕňa:

- 1) umiestnenie jedného alebo viacerých metalocénových komplexov na jednotlivé časti nosiča metalocénu zložky materiálu nosiča alebo na všeobecný metalocénový nosič, čím vznikne jedna alebo viacero jednotlivých zložiek metalocénového komplexu na nosiči;

- 2) umiestnenie jedného alebo viacerých kokatalyzátorov na jednotlivé časti nosiča kokatalyzátora zložky materiálu nosiča alebo na všeobecný kokatalyzátorový nosič, čím vznikne jedna alebo viacero jednotlivých zložiek kokatalyzátora na nosiči;
- 3) spojenie jednej alebo viacerých metalocénových zložiek z bodu 1) a kokatalyzátorových zložiek z bodu 2) v akomkoľvek poradí tak, že katalytický systém vznikne pred jeho umiestnením do reaktora alebo
- 4) vloženie jednej alebo viacerých jednotlivých metalocénových zložiek na nosiči z bodu 1) a jednotlivých kokatalyzátorových zložiek na nosiči z bodu 2) jednotlivo do reaktora.

52. Katalytický systém na nosiči určený na polymerizácie olefínov, ktorý je vyrobený zo zložiek katalyzátora, ktoré pozostávajú zo:

- 1) zložky materiálu nosiča, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých dehydratovaných materiálov nosiča,
- 2) zložky metalocénového komplexu a
- 3) aktivátorovej zložky,

kde sa zložka metalocénového komplexu používa v množstve 0,1 μmol na gram zložky materiálu nosiča až 25 μmol na gram zložky materiálu nosiča, kokatalyzátor alebo aktivátorová zložka sa používa v rozsahu molárnych pomerov aktivátorovej zložky k zložke metalocénového komplexu 0,5 až 2,5 a keď sa katalytický systém používa v reaktore na polymerizáciu jedného alebo viacerých olefínových monomérov tak, že vzniká polymér, používa sa tento katalytický systém v koncentrácii v rozsahu $0,01 \times 10^{-6}$ mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru až 6×10^{-6} mol aktívneho katalyzátora/mol monoméru a výsledky účinnosti katalyzátora sú prinajmenšom $2,4 \times 10^7$ g polyméru/mol katalyzátora/hodinu.

53. Katalytický systém, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa:

- a) metalocénovú zložku, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých metalocénových komplexov nesených na

jednotlivých nosičoch metalocénu alebo na všeobecnom nosiči metalocénového komplexu a

- b) kokatalyzátorovú zložku, ktorá pozostáva z jedného alebo viacerých kokatalyzátorov alebo aktivátorov nesených na jednotlivých nosičoch kokatalyzátora alebo na všeobecnom nosiči kokatalyzátora, kde prinajmenšom jeden z kokatalyzátorov alebo aktivátorov je nealumoxánový neiónový kokatalyzátor alebo aktivátor.

54. Katalytický systém podľa nároku 53, vyznačujúci sa tým, že každý z nosičov nezávisle zahŕňa polymér, anorganický oxid, halogenid kovu alebo ich zmes.

55. Katalytický systém podľa nároku 54, vyznačujúci sa tým, že jeden alebo viacero nosičov zahŕňa anorganický oxid.

56. Katalytický systém podľa nároku 55, vyznačujúci sa tým, že jeden alebo viacero nosičov zahŕňa oxid kremičitý, oxid hlinitý, oxid kremičitý - oxid hlinitý alebo ich zmes.

57. Katalytický systém podľa nároku 56, vyznačujúci sa tým, že jeden alebo viacero nosičov zahŕňa oxid kremičitý, oxid hlinitý, oxid kremičitý - oxid hlinitý alebo ich zmes, ktorá bola upravená TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , B_2O_3 alebo ich zmesou.

58. Katalytický systém podľa nároku 53, vyznačujúci sa tým, že všetky kokatalyzátory alebo aktivátory sú nealumoxánové neiónové kokatalyzátory alebo aktivátory.