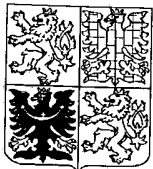


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 27.06.1997

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 27.06.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/GB9701730

(33) Země priority: WO

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 13.09.2000
(Věstník č. 9/2000)

(86) PCT číslo: PCT/GB97/01730

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/00431

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4491

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 7:

C 08 F 10/02

C 08 F 4/607

C 08 F 2/34

(71) Přihlašovatel:

BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;

(72) Původce:

Maddox Peter James, Martigues, FR;

Williams Peter Sefton, Aix en Provence, FR;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob polymerace olefinů v plynné fázi

(57) Anotace:

Způsob polymerace v plynné fázi se provádí v přítomnosti neseného katalyzátoru na bázi vzácného kovu. Způsob zahrnuje předpolymerační krok, který lze provádět in-situ, přičemž prepolymer lze připravit zejména v suché fázi. Katalyzátor může například zahrnovat komplex přechodného kovu s omezenou geometrií nesený na silice a použitý v přítomnosti aktivátoru. Předpolymerační krok zvyšuje aktivitu katalyzátoru.

CZ 1999 - 4491 A3

Způsob polymerace olefinů v plynné fázi

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu polymerace olefinů a zejména způsobu homopolymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a alfa-olefinů v plynné fázi za použití předpolymerovaného katalyzátoru na bázi komplexu vzácných kovů.

Dosavadní stav techniky

Bází tradičních katalyzátoru pro polymeraci olefinů jsou soli přechodných kovů IV a VIII skupiny v kombinaci s bazickými alkyly kovů I. a III. skupiny periodické tabulky prvků. Tyto katalyzátory známé jako Ziegler-Nattovy katalyzátory se používají při polymeraci olefinů v roztoku, suspenzi a při polymeraci v plynné fázi. Dalším katalytickým systémem používaným při polymeraci olefinů jsou katalyzátory na bázi oxidu chromu, které jsou často označovány jako katalytické systémy Phillipsova typu.

Problém, ke kterému dochází, pokud se tyto katalytické systémy použijí v plynné fázi, je to, že řídí morfologii připravovaného polymeru. Morfologie polymerů připravovaných v plynné fázi se vylepšuje použitím předpolymeračních procesů, při kterých se zpravidla v prvním stupni kontaktuje jeden nebo více olefinů se Ziegler-Nattovým katalyzátorem, což má za následek vznik prepolymeru ve formě pevných částic. V druhém stupni se prepolymer uvede

za polymeračních podmínek v plynné fázi do kontaktu s jedním nebo více olefiny a vyprodukované polymery se získají přímo ve formě prášku. Tímto způsobem lze zlepšit morfologii finálního polymeru. Typický předpolymerační proces je popsán v patentu EP 99774.

Při polymeraci olefinů nacházejí rovněž široké uplatnění katalyzátory na bázi cyklopentadienylových komplexů kovů. Tyto komplexy lze použít u katalytických systémů, které obsahují bis(cyklopentadienylový) komplex přechodného kovu a kokatalyzátor. Takové komplexy bis(Cp)přechodný kov se označují jako metalloceny, ve kterých je přechodným kovem zpravidla titan nebo zirkoniu a které mohou být kokatalyzovány sloučeninami hliníku, například aluminóxany. Při použití v plynné fázi mohou být tyto bis(Cp)metallocenové systémy nanесeny na silice (oxidu křemičitém).

V nedávné době byl pro přípravu olefinových polymerů použit další typ komplexu přechodného kovu. Tyto komplexy mají jeden ligand tvořený cyklopentadienylovým kruhem a na atomu kovu mají navázaný heteroatom. Tyto komplexy mohou být rovněž použity ve spojení s aluminóxany. tyto "geometrii omezující" katalyzátory jsou popsány v patentech EP 420436 a EP 416815.

Podobné katalytické systémy jsou popsány v patentech EP 4180044 a WO 92/00333. U těchto systémů se katalyzátor připraví jako produkt komplexu mono(cyklopentadienyl)-heteroatom-kov a iontové aktivační sloučeniny a tyto systémy jsou označovány jako iontové mono(cyklopentadienylové) katalyzátory. Jako typické příklady iontových aktivátorů pro tyto systémy lze uvést boráty.

Výše popsané komplexy lze případně předpolymerovat. Například WO 93/23439 popisuje nesené bis(Cp)metallocenové katalytické systémy, aktivované alumoxany, které lze případně předpolymerovat a tím udělit částicím katalyzátoru větší sílu. V tomto dokumentu se předpolymerace provádí v suspenzní fázi při teplotě, která se pohybuje v rozmezí od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. a výhodně při teplotě nižší než $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Další příklady použití předpolymerace u těchto bis-(Cp)metallocenových komplexů lze nalézt v dokumentech EP 452920, EP 516458, EP 582480 a EP 605952.

WO 94/03506 popisuje nesené iontové katalyzátory založené na mono(cyklopentadienylových) komplexech a iontové aktivátory, které lze rovněž případně předpolymerovat a tím zpevnit a zvětšit částice katalyzátoru, čímž se zase redukuje zanášení reaktoru během polymerace.

WO 94/28034 popisuje nesené bis(Cp)metallocenové katalyzátory s můstky, u kterých se redukuje tendence katalyzátoru zanášet reaktor v průběhu polymerace a zvyšuje se jejich schopnost kontrolovat morfologii finálního polymeru ve prospěch částic.

WO 966/00243 popisuje chirální metalloceny použitelné pro výrobu vysoce isotaktických polypropylenových kopolymerů, u kterých se ukázalo, že jejich předpolymerace zlepšuje částicovou morfologii.

U všech těchto systémů se přechodný kov nachází v metallocenovém komplexu buď $+3$ oxidačním stavu nebo častěji v nejvyšším oxidačním stavu $+4$.

WO 95/00526 popisuje komplexy titanu nebo zirkonia, u kterých se přechodný kov nachází ve formálním oxidačním

stavu +2. Tento komplex rovněž obsahuje neutrální, konjugovaný nebo nekonjugovaný dienový ligand, který tvoří s kovem π -komplex. Tyto komplexy jsou připraveny kombinací katalyzátoru s aktivačním kokatalyzátorem, například s aluminoxany, borany nebo boráty. Při použití v plynné fázi, jsou tyto katalyzátory vhodně nesený na silice. V tomto dokumentu však není žádná zmínka o případné předpolymeraci při použití těchto katalyzátorů v plynné fázi.

Cílem předpolymerace ve výše popsáných komplexech je buď snížit zanášení reaktoru nebo zlepšit morfologii finálního polymeru, přičemž obě tyto výhody jsou zpravidla nárokovány v souvislosti se Ziegler-Nattovými nebo chromovými systémy.

Nyní se zjistilo, že předpolymeraci v přítomnosti komplexů přechodného kovu lze použít pro zvýšení reaktivity těchto komplexů, zejména pokud se použijí v plynné fázi, například v míchaném reaktoru s míchanou suchou fází.

Zejména se zjistilo, že katalytickou aktivitu katalytických komplexů přechodného kovu v plynné fázi lze zvýšit použitím počátečního předpolymeračního kroku prováděného při nízké teplotě (vzhledem k teplotě finální polymerace) a to buď v samostatném stupni nebo in situ před finálním polymeračním stupněm.

Podstata vynálezu

Vynález tedy poskytuje způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi, který zahrnuje:

(1) v prvním stupni předpolymeraci ethyleny nebo ethyleny a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi při teplotě 20 až 70 °C v přítomnosti katalytického systému obsahujícího (a) nesený komplex přechodného kovu a (b) aktivátor,

(2) případně izolaci předpolymerovaného katalyzátoru a

(3) ve druhém stupni polymeraci ethyleny nebo ethyleny a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi při teplotě 65 až 100 °C v přítomnosti předpolymerovaného katalyzátoru.

Vynález je vhodný zejména pro použití u komplexu s omezenou geometrií.

Výraz "komplex s omezenou geometrií", který je odborníkům v daném oboru známý, označuje komplexy, ve kterých je atom kovu tlačen do odkrytější polohy aktivního kovu jedním nebo více substituenty na delokalizovaném zbytku navázaném pomocí π vazby. Tyto komplexy jsou podrobně popsány v dokumentu EP 416815, který je zde zabudován formou odkazu.

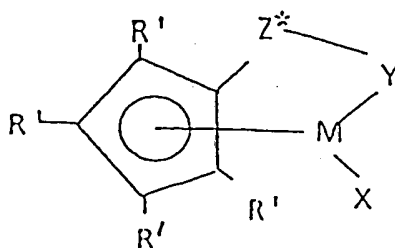
Způsob podle vynálezu lze provádět v jediném plynovém reaktoru, kde se mohou provádět oba stupně nebo lze předpolymerovaný katalyzátor z prvního stupně před použitím při finální polymeraci izolovat.

Předpolymerovaný katalyzátor lze izolovat běžnými prostředky.

Předpolymerační stupeň se nejvýhodněji provádí při teplotě 20 až 65 °C a nejvýhodněji při 25 až 40 °C, a finální polymerační stupeň se výhodně provádí při teplotě 65 °C až 100 °C a nejvýhodněji při teplotě 70 až 85 °C.

Během předpolymeračního stupně se tlak zpravidla pohybuje v rozmezí od 0,01 MPa do 1 MPa. V konečném polymeračním stupni se tlak zvýší a zpravidla se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 2 MPa.

Titanatý nebo zirkonatý komplex jsou vhodné zejména jako komplex s omezenou geometrií při provádění způsobu podle vynálezu. Tyto komplexy jsou popsány v již zmíněném dokumentu WO 95/00526, který je zde zabudován formou odkazu. Tyto komplexy mají obecný vzorec



ve kterém

se každé R' nezávisle zvolí z atomu vodíku, hydrokarbylové skupiny, silylové skupiny, germylové skupiny, halogenoskupiny, kyanoskupiny, a jejich kombinací, přičemž R' má až 20 atomů uhlíku, kterými nejsou atomy vodíku, a případně dvě R' skupiny (ve kterých R' neznamena atom vodíku, halogenoskupinu nebo kyanoskupinu) společně tvoří dvojmocný derivát spojený se sousedními polohami cyklopentadienylového kruhu a tvoří tak kondenzovanou cyklickou strukturu;

X znamená neutrální η^4 -navázanou dienovou skupinu obsahující až 30 nevodíkových atomů, a tvoří s M π -komplex;

Y znamená atom vodíku, atom síry, $-NR^{*-}$, $-PR^{*-}$;

M znamená titan nebo zirkónium ve formálním oxidačním stavu +2;

Z* znamená SiR_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}_2\text{SiR}^*_2$ nebo GeR^*_2 ; ve kterých

každé R* znamená nezávisle atom vodíku nebo se zvolí z hydrokarbylové skupiny, silylové skupiny, halogenované alkylové skupiny, halogenované arylové skupiny a jejich kombinací, přičemž R* má maximálně 10 nevodíkových atomů a případně dvě R* skupiny ze Z* (ve kterém R* neznámá atom vodíku), nebo R* skupina ze Z* a R* skupina z Y tvoří cyklický systém.

Nejvýhodnějšími komplexy jsou amidosilanové nebo amidoalkandiylové komplexy, ve kterých je kovem titan.

Zvláště výhodnými dienovými skupinami jsou 1,4-difenyl-1,3-butadien, 1,3-pentadien, 1,4-dibenzyl-1,3-butadien, a 3-methyl-1,3-pentadien.

Ilustrativními, ale neomezujícími příklady výhodných komplexů jsou (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium(II)1,4-difenyl-1,3-butadien, (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimehtylsilantitanium(II)-1,3-pentadien, (terc.-butylamido)(2-methyl)dimethylsilantitanium (II)1,4-difenyl-1,3-butadien.

Tyto komplexy lze katalyticky aktivovat jejich kombinováním s aktivačním kokatalyzátorem nebo použitím aktivační techniky. Vhodnými aktivačními kokatalyzátory pro tyto účely jsou například polymerní nebo oligomerní alumoxany, zejména methylalumoxany, triisobutylalumiem modifikovaný methylalumoxan nebo diisobutylalumoxan; silné Lewisovy kyseliny, například sloučeniny 13. skupiny substituované hydrokarbylovou skupinou s 1 až 30 atomy uhlíku, zejména sloučeniny tri(hydrokarbyl)hliníku nebo tri(hydrokarbyl)boru a jejich halogenované deriváty, které

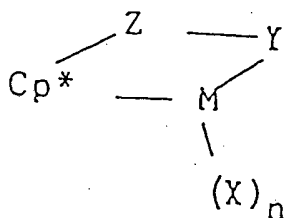
mají v každé hydrokarbylové nebo halogenované hydrokarbylové skupině 1 až 10 atomů uhlíku, zejména perfluorované sloučeniny tri(aryl)boru a nejvýhodněji tris(pentafluorofenyl)bor; nepolymerní inertní slučitelné nekoordinální ionty tvořící sloučeniny (včetně použití sloučenin za oxidačních podmínek); objemová elektrolýza a kombinace předcházejících aktivačních kokatalyzátorů a technik. Předcházející aktivační kokatalyzátory a techniky jsou popsány v souvislosti se zmíněnými kovovými komplexy v již zmíněném patentovém dokumentu WO 95/00526.

Zvláště výhodným aktivátorem je tris(pentafluorofenyl)bor. Vhodné ionty tvořícími sloučeniny použitelné jako kokatalyzátory obsahují kation, kterým je Bronstedova kyselina schopná darovat proton a inertní slučitelný nekoordinální anion A⁻. Výhodnými aniony jsou ty aniony, které obsahují jediný koordinální komplex obsahující kov nesoucí náboj nebo metalloidové jádro, přičemž tento anion je schopen vyrovnat náboj aktivního katalytického druhu (kation kovu), pokud se tyto dvě složky zkombinují. Uvedený anion by měl být rovněž dostatečně nestabilní, aby mohl být vytěsněn olefinovými, diolefinovými a acetylenově nenasyčenými sloučeninami nebo jinou neutrální Lewisovou bází, například ethery nebo nitrily. Vhodné kovy zahrnují neomezujícím způsobem hliník, zlato a platínu. Vhodné metalloidy zahrnují neomezujícím způsobem bor, fosfor a křemík. Sloučeniny obsahující aniony, které obsahují koordinální komplexy obsahující jediný kov nebo metalloidový atom, jsou komerčně dostupné, přičemž nejdostupnější jsou sloučeniny obsahující v anionové části jeden atom boru.

Výhodnými sloučeninami boru jsou soli, např.:
tetrakis(pentafluorofenyl)borát,

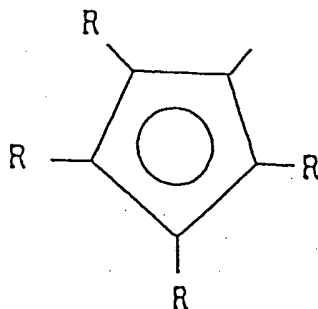
triethylamoniumtetrakis(pentafluorofenyl)borát,
N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorofenyl)borát a
N,N-diethylaniliniumtetrakis(pentafluorofenyl)borát.

Dalšími komplexy s omezenou geometrií, které jsou vhodné pro použití v rámci způsobu podle vynálezu, jsou ty komplexy, ve kterých se kov nachází ve vyšším oxidačním stavu. Tyto komplexy jsou například popsány v dokumentech EP 416815 a WO 91/04257, které jsou zde uvedeny formou odkazu. Tyto komplexy mají obecný vzorec:



ve kterém

Cp* znamená η^5 -cyklopentadienylovou nebo η^5 -substituovanou cyklopentadienylovou skupinu případně kovalentně navázanou na M přes -Z-Y-, přičemž tato skupina má obecný vzorec:



ve kterém

každé R znamená atom vodíku nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující atom halogenu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, halogenoalkylovou skupinu, alkoxy skupinu, aryloxy skupinu, silylovou skupinu a jejich kombinace, které

mají maximálně 20 nevodíkových atomů, nebo dvě nebo více R skupin společně tvoří kondenzovaný kruhový systém;

M znamená zirkonium, titan nebo hafnium navázané η^5 -vazebným způsobem na cyklopentadienylovou skupinu nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu a nacházející se v oxidačním stavu +3 nebo +4;

Každé X znamená hydrid nebo skupinu zvolenou z množiny tvořené halogenoskupinou, alkylovou skupinou, arylovou skupinou, silylovou skupinou, germylovou skupinou, aryloxy-skupinou, alkoxy skupinou, amidovou skupinou, siloxy-skupinou, a jejich kombinacemi (např. halogenoalkylovou skupinou, halogenoarylovou skupinou, halogenosilylovou skupinou, alkarylovou skupinou, aralalkylovou skupinou, silylalkylovou skupinou, aryloxyarylovou skupinou a alkyl-oxyalkylovou skupinou, amidoalkylovou skupinou, amidoaryl-ovou skupinou) mající maximálně 20 nevodíkových atomů a ligandy na bázi neutrální Lewisovy báze mající maximálně 20 nevodíkových atomů;

n znamená 1 nebo 2 v závislosti na oxidačním stavu M;

Z znamená dvouvalenční skupinu obsahující atom kyslíku, atom boru nebo člen 14. skupiny Periodické tabulky prvků;

Y znamená vazebnou skupinu kovalentně navázanou na kov, která obsahuje atom dusíku, atom fosforu, atom kyslíku nebo atom síry, nebo případně Z a Y společně tvoří kondenzovaný kruhový systém.

Nejvýhodnějšími komplexy jsou ty komplexy, ve kterých Y znamená skupinu, která obsahuje atom dusíku nebo atom fosforu a která odpovídá obecnému vzorci $(-NR^1)$ nebo

(-PR¹), ve kterých R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, a ty komplexy, ve kterých Z znamená SiR''₂, CR''₂, SiR''₂SiR''₂, CR''=CR'' nebo GeR''₂, ve kterých R'' znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu.

Nejvýhodnějšími komplexy jsou ty komplexy, ve kterých M znamená titan nebo zirkonium.

Ilustrativním, ale nikoliv omezujícími, příklady vhodných komplexů jsou (terc.-butylamido)(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)dimethylsilantitaniumdimethyl, (terc.-butylamido)dibenzyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silanzirkoniumdimethyl, (benzylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid, (fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl apod.

Tyto komplexy se katalyticky aktivují jejich kombinováním s aktivačními kokatalyzátory podobnými výše popsaným kokatalyzátorům. Vhodné kokatalyzátory zahrnují aluminoxany, zejména methylaluminoxan (MAO) nebo silné Lewisovy kyseliny, např. sloučeniny tri(hydrokarbyl)boru nebo jejich halogenované deriváty.

Zvláště vhodným jako aktivátor je tris(pentafluorofenyl)bor.

Tyto komplexy lze rovněž aktivovat výše popsanými sloučeninami tvořícími ionty.

Komplexem přechodného kovu, vhodný pro použití v rámci způsobu podle vynálezu, může být rovněž tradiční komplex bis(cyklopentadienyl)přechodný kov, který je popsán v EP 129368 nebo EP 206794. Tyto komplexy lze reprezentovat obecným vzorcem Cp₂MX₂, ve kterém M znamená zirkonium,

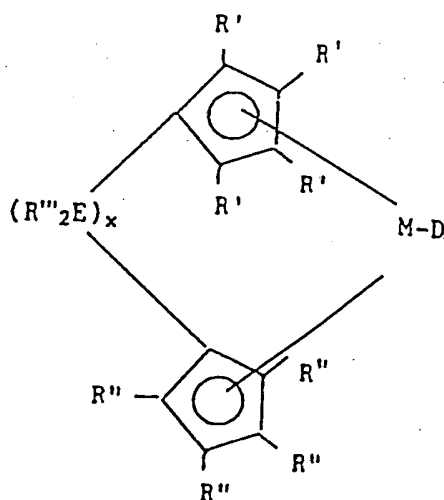
titan nebo hafnium a X znamená anionový ligand. Tyto komplexy mohou výhodně obsahovat cyklopentadienylové kruhy, které jsou substituované hydrokarbylovými skupinami, například alkylovou skupinou. Příklady takových komplexů jsou bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid nebo bis(tetramethylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid.

Rovněž vhodné jsou komplexy přechodného kovu, ve kterých substituenty na cyklopentadienylových kruzích tvoří můstek mezi dvěma kruhy, například komplexy popsané v patentu EP 659773. Zvláště vhodným komplexem je ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid.

Výše popsané komplexy bis(cyklopentadienyl)-přechodný kov se nejvhodněji aktivují alumoxany a zejména methylalumoxanem.

Dalším typem komplexu přechodného kovu vhodným pro použití v rámci způsobu podle vynálezu jsou bis(cyklopentadienyl)dienové komplexy popsané v dokumentu WO 96/04920, který je zde zabudován formou odkazu.

Takové komplexy lze reprezentovat obecným vzorcem:



ve kterém

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

každé R' a R" se nezávisle zvolí z množiny tvořené atomem vodíku, hydrokarbylovou skupinou, silylovou skupinou, germylovou skupinou, kaynoskupinou, halogenoskupinou a jejich kombinacemi, přičemž R' a R" mají každý maximálně 20 nevodíkových atomů, nebo sousedící R' skupiny a/nebo R" skupiny (pokud všechna R' a R" neznamenají atom vodíku) nebo sousední R' skupiny a/nebo R" skupiny (pokud R' a R" neznamenají atom vodíku, halogenoskupinu nebo kyanoskupinu) společně tvoří dvouvalenční derivát, čímž tvoří kondenzovaný kruhový systém);

E znamená atom křemíku, atom germania nebo atom uhlík;

x znamená celé číslo od 1 do 8;

každý R''' nezávisle znamená atom vodíku nebo skupinu zvolenou z množiny tvořené silylovou skupinou, hydrokarbylovou skupinou, hydrokarbyloxyskupinou a jejich kombinacemi, nebo dvě R''' společně tvoří kruhový systém, přičemž R''' má maximálně 30 atomů uhlíku nebo křemíku; a

D znamená stabilní konjugovaný dien případně substituovaný jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami, silylovými skupinami, hydrokarbylsilylovými skupinami, silylhydrokarbylovými skupinami nebo jejich směsmi, přičemž D má 4 až 40 nevodíkových atomů.

Zvláště vhodnými jsou komplexy, ve kterých M znamená zirkonium a E znamená atom uhlíku.

Tyto komplexy lze vhodně aktivovat výše popsányi kokatalyzátory. Zvláště výhodným kokatalyzátorem je tri-(pentafluorofenyl)bor.

Molární poměr komplexu ku aktivátoru použitý u způsobu podle vynálezu se může pohybovat v rozmezí od 1:10 000 do 100:1. Výhodným rozmezím je 1:5 000 až 10:1 a nejvýhodnějším je rozmezí 1:10 ažo 1:1.

Komplexy podle vynálezu určené pro použití v plynné fázi jsou naneseny na nosiči.

Nosičem může být zpravidla libovolná organická nebo anorganická inertní pevná látka, zejména porézní nosič, jakými jsou například mastek, anorganické oxidy a pryskyřicové nosné materiály, například polyolefiny. Vhodnými anorganickými oxidy, které lze použít, jsou oxidy kovů 2., 13., 14. nebo 15. skupiny Periodické tabulky prvků, například silika, alumina, siliko-alumina a jejich směsi. Dalšími anorganickými oxidy, které lze použít buď samotné nebo v kombinaci se silikou, aluminou nebo siliko-aluminou, jsou oxid hořečnatý, oxid titaničitý nebo oxid zirkoničitý. Dalšími vhodnými nosnými materiály, které lze použít, jsou například jemně rozptýlené polyolefiny, například polyethylen.

Nejvýhodnějším nosným materiálem použitelným pro nesené katalyzátory použité v rámci způsobu podle vynálezu, je silika. Mezi vhodné siliky lze zařadit siliky s obchodním označením Crossfield ES70 a Davidson 948.

Výhodné je, pokud se silika před použitím vysuší, přičemž sušení se zpravidla provádí při zvýšených teplotách, například při teplotách 200 až 850 °C.

U výhodného provedení podle vynálezu lze nesený katalyzátor připravit přidáním roztoku aktivátoru ve vhodném rozpouštědle do suspenze aktivované siliky ošetřené trialkylaluminiovou sloučeninou a následným přidáním roztoku komplexu přechodného kovu ve stejném rozpouštědle. Alternativně lze zmíněný komplex do trialkylaluminia ošetřené silikou přidat ještě před přidáním aktivátoru.

Vhodným rozpouštědlem pro přípravu neseného katalyzátoru je toluen.

Vhodnými trialkylaluminiovými sloučeninami jsou trimethylaluminium (TMA), triethylaluminium (TEA) nebo triisobutylaluminium (TIBAL).

Jak první, tak druhý stupeň lze provádět v reaktoru určeném pro suchou fázi nebo v reaktoru s fluidním lože.

Alternativně lze předpolymerovaný katalyzátor, pokud se izoluje z prvního stupně, použít v jiném plynovém reaktoru, kde se provede druhý stupeň způsobu podle vynálezu.

Nejvýhodnějším plynovým reaktorem je pro první stupeň podle vynálezu reaktor určený pro suchou fázi, zejména míchaný reaktor pro suchou fázi (ADPR).

Nejvýhodnější postup pro provádění způsobu podle vynálezu v reaktoru s fluidním ložem je popsán v dokumentu WO 94/28032. Další postupy provádění způsobu v reaktoru s fluidním ložem jsou popsány v EP 89691, WO 94/25495 a WO 94/25497.

Vynález rovněž poskytuje způsob přípravy předpolymerovaného katalyzátoru.

Dalším aspektem vynálezu je tedy poskytnutí způsobu přípravy předpolymerovaného katalyzátoru, který zahrnuje předpolymerování ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v přítomnosti katalytického systému, který obsahuje (a) nesený komplex přechodného kovu a (b) aktivátor, za vzniku předpolymerovaného katalyzátoru a následnou izolaci předpolymerovaného katalyzátoru.

Vynález lze rovněž aplikovat na způsoby, ve kterých se předpolymerace provádí v suspenzní fázi.

Dalším aspektem vynálezu je tedy poskytnutí způsobu polymerace ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů, který zahrnuje:

(1) v prvním stupni předpolymerování ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů při teplotě -20°C až $+60^{\circ}\text{C}$ v přítomnosti katalytického systému, který obsahuje (a) nesený komplex přechodného kovu a (b) aktivátor, za vzniku předpolymerovaného katalyzátoru;

(2) případně izolaci předpolymerovaného katalyzátoru;

(3) v druhém stupni polymeraci ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi při teplotě 65°C až 100°C v přítomnosti předpolymerovaného katalyzátoru.

První stupeň lze provádět v suspenzním reaktoru, míchaném reaktoru pro suchou fázi nebo reaktoru s fluidním ložem.

Předpolymerovaný katalyzátor lze izolovat před zahájením druhého stupně nebo použít in-situ.

Způsob podle vynálezu je vhodný pro použití při polymeraci olefinů, zejména při homopolymeraci ethylenu nebo kopolymeraci ethylenu s dalšími alfa-olefiny, zejména

s olefiny, které mají 3 až 10 atomů uhlíku. Nejvýhodnějšími alfa-olefiny jsou 1-buten, 1-hexen a 4-methyl-1-penten.

Za použití způsobu podle vynálezu lze připravit polymery, které mají hustotu 0,905 až 0,960 g/cm³ a tavný index 0,1 až 20, stanoveno podle ASTM D1238 za podmínek E (2,16 kg při 190 °C).

Způsob podle vynálezu bude dále ilustrován pomocí následujících příkladů. Tyto příklady zcela jasně ukazují, že použití předpolymeračního stupně samostatně nebo in-situ má za následek zlepšení účinnosti katalytických systémů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 - Příprava katalyzátoru A

10 g Siliky Crosfield ES70 (aktivované při 500 °C) se suspendovalo v 50 ml bezvodého hexanu. Přidalo se 30 ml 0,5M TMA v hexanu (1,5 mmol Al/g siliky) a suspenze se míchala 2 hodiny. Ošetřená silika se přefiltrovala a třikrát propláchla 20 ml hexanu, posléze vysušila ve vakuu na jemný prášek.

2 g Siliky ES70 ošetřené TMA se suspendovaly v 10 ml bezvodého hexanu. Přidalo se 1,95 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorofenyl)boru v toluenu a směs se bouřlivě protřepávala. Potom se přidalo 0,62 ml 12,25 % hmotn. roztoku (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitaniumdimethylu v toluenu. Směs se dobře protřepala a po odstranění rozpouštědla ve vakuu při 20 °C se získal žlutý prášek.

Příklad 2 - příprava katalyzátoru B

7,0 kg Siliky Crosfield ES70 (aktivované při 500 °C) se suspendovalo ve 100 l bezvodého hexanu. Přidalo se 9,32 l 0,976M TEA v hexanu (1,3 mmol Al/g siliky) a suspenze se míchala 2 hodiny při 30 °C. Silika se nechala usadit a hexanový supernatant se odstranil. Silika se dále proplachovala hexanem dokud koncentrace Al ve výplachu nedosáhla hodnoty nižší než 1 mmol Al/l. Potom se silika vysušila ve vakuu při 40 °C.

3 g Siliky ES70 ošetřené TEA se suspendovaly v 15 ml bezvodého hexanu. Přidalo se 1,8 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorofenyl)boru v toluenu a směs se bouřlivě protřepávala. Potom se přidalo 0,62 ml 10,7 % hmotn. roztoku (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitaniumpenta-1,3-dienu v toluenu. Směs se dobře protřepala a po odstranění rozpouštědla ve vakuu při 20 °C se získal olivově zelený prášek.

Příklad 3 - příprava katalyzátoru C

50 g Siliky ES70 ošetřené TEA, popsané v souvislosti s přípravou katalyzátoru B, se suspendovalo ve 150 ml bezvodého toluenu. Přidalo se 10,4 ml 10,7% hmotn. roztoku (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitaniumpenta-1,3-dienu v toluenu a směs se bouřlivě protřepávala. Potom se přidalo 29,4 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorofenyl)boru v toluenu. Směs se dobře protřepala a potom, co se zbavila za vakua při 40 °C rozpouštědla, poskytla olivově zelený prášek.

Příklad 4 - příprava katalyzátoru D

10 g Siliky ES70 ošetřené TEA, popsané v souvislosti s přípravou katalyzátoru B, se suspendovalo ve 50 ml bezvodého toluenu. Přidalo se 2,1 ml 10,7% hmotn. roztoku (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitaniumpenta-1,3-dienu v toluenu a směs se bouřlivě protřepávala. Potom se přidalo 5,9 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorofenyl)boru v toluenu. Směs se dobře protřepala a potom, co se zbavila za vakua při 20 °C rozpouštědla, poskytla olivově zelený prášek.

Příklad 5 - příprava katalyzátoru E

45,76 g Siliky ES70 ošetřené TEA, popsané v souvislosti s přípravou katalyzátoru B, se suspendovalo ve 225 ml bezvodého toluenu. Přidalo se 9,51 ml 10,7% hmotn. roztoku (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopenta-dienyl)dimethylsilantitaniumpenta-1,3-dienu v toluenu a směs se dobře protřepávala. Potom se přidalo 26,9 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorofenyl)boru v toluenu. Směs se dobře protřepala a potom, co se zbavila za vakua při 20 °C rozpouštědla, poskytla olivově zelený prášek.

Příklad 6 - příprava prepolymeru katalyzátoru C

Míchavý reaktor určený pro suchou fázi o objemu 2,5 l se vypaloval při 85°C za současného proplachování dusíkem. Potom se ochladil na 25°C a naplnil 44,41 g katalyzátoru C. Reaktor se následně natlakoval dusíkem na 0,047 MPa. Katalyzátor se míchal rychlostí 300 min⁻¹. Tlak, který

přidáním ethylenu vzrostl na 0,030 MPa, se rychle snížil na 0,080 MPa s cílem udržet teplotu reaktoru pod 40 °C. V tom se pokračovalo 126 minut. Potom se z reaktoru pod dusíkem izolovalo 34,0 g polymerem potaženého katalyzátoru. Výtěžek polymeru byl 0,5 g PE/g katalyzátoru.

Příklad 7 - příprava prepolymery katalyzátoru E

Míchaný reaktor určený pro suchou fázi o objemu 2,5 l se vypaloval při 85°C za současného proplachování dusíkem. Potom se ochladil na 25°C a naplnil 46,3 g katalyzátoru E. Reaktor se následně natlakoval dusíkem na 0,105 MPa. Katalyzátor se míchal rychlostí 325 min⁻¹. Tlak se přidáním ethylenu zvýšil na 0,125 MPa. Tyto podmínky se udržovaly 3,75 hodin. Reaktor se následně propláchl dusíkem při tlaku 0,1 MPa a nechal přes noc 16 hodin odležet.

Do reaktoru se opět přidal ethylen, který zvýšil tlak v reaktoru na 0,125 MPa. 50 minut po startu se tlak zvýšil na 0,130 MPa a 5 hodin po startu se tlak zvýšil na 0,142 MPa. Po 6 hodinách polymerace se reaktor vypláchnul dusíkem a pod dusíkem se izolovalo 68,1 g polymerem potaženého katalyzátoru. Výtěžek polymeru byl 2,0 g PE/g katalyzátoru.

Příklad 8 - předpolymerace katalyzátoru A in-situ

Do míchaného reaktoru pro suchou fázi se po vypálení při 85 °C za proplachování dusíkem přidalo 285 g chloridu sodného. Do reaktoru se přidalo 1,67 g siliky ošetřené TEA, která se 15 minut míchala. Teplota se snížila na 30 °C a do reaktoru se přidalo množství ethylenu, které nastavilo tlak

v reaktoru na 0,7 MPa. Potom se do reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříkla směs 0,22 g katalyzátoru A a 1,04 g siliky ošetřené TEA. Tlak ethyleny se udržoval na 0,7 MPa a došlo k rychlému zvýšení teploty na 80 °C. Tato teplota se udržovala až do konce testu. Celkový čas polymerace byl 120 minut. Reaktor se odvětral a ochladil, načež se izolovalo 127 g polymeru poskytujícího katalytickou aktivitu 41 g/g.h.bar.

Kontrolní příklad 1

V tomto kontrolním příkladu se použil podobný postup jako v Příkladu 8 s tou výjimkou, že se vynechala počáteční 30minutová perioda při 30 °C. Do reaktoru se při teplotě 70 °C vstříkla směs 0,243 g katalyzátoru A a 0,935 g siliky ošetřené TEA, načež se teplota okamžitě zvýšila na 80 °C. Reakce se nechala probíhat 100 minut. Izolovalo se 64 g polymeru s katalytickou aktivitou 20,5 g/g.h.bar.

Porovnání Příkladu 8 s Kontrolním příkladem 1 ukázalo, že předpolymerace in-situ v míchaném reaktoru pro suchou fázi vedla ke zvýšení homopolymerační aktivity katalyzátoru.

Příklad 9 - předpolymerace katalyzátoru B in-situ

Do 2,5litrového míchaného reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypálil při průplachu dusíkem při 85 °C, se přidalo 320 g chloridu sodného. Do reaktoru se následně přidalo 1,25 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se 15 minut míchal. Teplota se snížila na 30 °C a do reaktoru se přidal ethylen, který zvýšil tlak reaktoru na 0,1 MPa. Potom se do

reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříklo 0,308 g katalyzátoru B a 0,825 g siliky ošetřené TIBAL. Tlak ethylenu se udržoval přibližně 5 minut na hodnotě 0,1 MPa, načež se prudce zvýšil na 0,65 MPa a teplota se rychle zvýšila na 70 °C. Potom se do reaktoru přiváděl vodík a 1-hexen. Teplota, tlak ethylenu a koncentrace vodíku a 1-hexenu se udržovaly až do konce testu na konstantní hodnotě. Celková doba polymerace byla 191 minut. Během testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,0046 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0052. Reaktor se odvětral a ochladil a izolovalo se 278 g polymeru s katalytickou aktivitou 43,6 g/g.h.bar. Tavný index MI_{216} byl 7,41 a hustota 0,926 g/ml.

Příklad 10 - předpolymerace katalyzátoru B in-situ

Do 2,5litrového míchaného reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypálil při průplachu dusíkem při 85 °C, se přidalo 288 g chloridu sodného. Do reaktoru se následně přidalo 1,30 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se 15 minut míchal. Teplota se snížila na 30 °C a do reaktoru se přidal ethylen, který zvýšil tlak reaktoru na 0,1 MPa. Potom se do reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříklo 0,238 g katalyzátoru B a 0,725 g siliky ošetřené TIBAL. Tlak ethylenu se udržoval přibližně 5 minut na hodnotě 0,1 MPa, načež se prudce zvýšil na 0,65 MPa a teplota se rychle zvýšila na 80 °C. Potom se do reaktoru přiváděl vodík a 1-hexen. Teplota, tlak ethylenu a koncentrace vodíku a 1-hexenu se udržovaly až do konce testu na konstantní hodnotě. Celková doba polymerace byla 116 minut. Během testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,0052 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0049. Reaktor se

200500

odvětral a ochladil a izolovalo se 99 g polymeru s katalytickou aktivitou 33,1 g/g.h.bar. Tavný index MI_{216} byl 2,7 a hustota 0,9185 g/ml.

Příklad 11 -předpolymerace katalyzátoru B in-situ

Do 2,5litrového míchaného reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypálil při průplachu dusíkem při 85 °C, se přidalo 305 g chloridu sodného. Do reaktoru se následně přidalo 1,20 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se 15 minut míchal. Teplota se snížila na 30 °C a do reaktoru se přidal ethylen, který zvýšil tlak reaktoru na 0,1 MPa. Potom se do reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříklo 0,231 g katalyzátoru B a 0,912 g siliky ošetřené TIBAL. Tlak ethylenu se udržoval přibližně 5 minut na hodnotě 0,1 MPa, načež se prudce zvýšil na 0,65 MPa a teplota se rychle zvýšila na 70 °C. Potom se do reaktoru přiváděl vodík a 1-hexen. Teplota, tlak ethylenu a koncentrace vodíku a 1-hexenu se udržovaly až do konce testu na konstantní hodnotě. Celková doba polymerace byla 189 minut. Během testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,00395 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0048. Reaktor se odvětral a ochladil a izolovalo se 168 g polymeru s katalytickou aktivitou 35,5 g/g.h.bar. Tavný index MI_{216} byl 1,7 a hustota 0,9295 g/ml.

Kontrolní příklad 2

V tomto příkladu se použil podobný postup jako v Příkladech 9, 10 a 11 s tou výjimkou, že se vynechalo počáteční nastavení teploty a tlaku. 344 g NaCl se tedy

přidalo do 2,5l míchaného reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypaloval za průplachu dusíkem při 85 °C. Do reaktoru se přidalo 1,30 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se míchal 15 minut. Reaktor se ochladil na 70 °C a natlakoval ethylenem na 0,65 MPa. Potom se do reaktoru přiváděl vodík a 1-hexen. Za vysokého tlaku dusíku se do reaktoru vstříkovala směs 0,213 g katalyzátoru C a 0,781 g siliky ošetřené TIBAL. Teplota, ethylen, tlak a koncentrace vodíku a 1-hexenu se udržovaly na konstantních hodnotách až do konce testu. Celkový čas polymerace byl 166 minut. Během testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,0038 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0053. Reaktor se odvětral a ochladil a izolovalo se 101 g polymeru s katalytickou aktivitou 26,3 g/g.h.bar.

Srovnání Příkladů 9, 10 a 11 s Kontrolním příkladem 2 ukázalo, že předpolymerace in situ v míchaném reaktoru pro suchou fázi zvyšuje kopolymerační katalytickou aktivitu.

Příklad 12 - polymerace s předpolymerem katalyzátoru C

Do míchaného 2,5l reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypálil za zavádění dusíku při teplotě 85 °C, se přidalo 305 g chloridu sodného. Do reaktoru se přidalo 1,225 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se 15 minut míchal. Potom se reaktor ochladil na 70 °C a natlakoval ethylenem na 0,65 MPa. Do reaktoru se zaváděl vodík a 1-hexen. Potom se do reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříkla směs 0,956 g prepolymeru katalyzátoru C a 0,745 g siliky ošetřené TIBAL. Teplota, tlak ethylenu a koncentrace vodíku a 1-hexenu se až do konce testu udržovaly na konstantních hodnotách. Celková doba polymerace dosáhla 127 minut. Během

testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,00415 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0057. Reaktor se odvětral, ochladil a izolovalo se 250 g polymeru s aktivitou 28,8 g/g.h.bar, vztaženo k hmotnosti výchozího katalyzátoru.

Příklad 13 - polymerace s prepolymerem katalyzátoru E

Do míchaného 2,5l reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypálil za zavádění dusíku při teplotě 85 °C, se přidalo 292 g chloridu sodného. Do reaktoru se přidalo 1,223 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se 15 minut míchal. Potom se reaktor ochladil na 70 °C a natlakoval ethylenem na 0,65 MPa. Do reaktoru se zaváděl vodík a 1-hexen. Potom se do reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříkla směs 1,02 g prepolymeru katalyzátoru E a 0,744 g siliky ošetřené TIBAL. Teplota, tlak ethylenu a koncentrace vodíku a 1-hexenu se až do konce testu udržovaly na konstantních hodnotách. Celková doba polymerace dosáhla 127 minut. Během testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,0044 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0048. Reaktor se odvětral, ochladil a izolovalo se 175 g polymeru s aktivitou 37,4 g/g.h.bar, vztaženo k hmotnosti výchozího katalyzátoru.

Příklad 14 - polymerace s prepolymerem katalyzátoru E

Do míchaného 2,5l reaktoru pro suchou fázi, který se předem vypálil za zavádění dusíku při teplotě 85 °C, se přidalo 352 g chloridu sodného. Do reaktoru se přidalo 1,20 g siliky ošetřené TIBAL a reaktor se 15 minut míchal.

Potom se reaktor ochladil na 70 °C a natlakoval ethylenem na 0,65 MPa. Do reaktoru se zaváděl vodík a 1-hexen. Potom se do reaktoru za vysokého tlaku dusíku vstříkla směs 0,915 g prepolymery katalyzátoru E a 0,8 g siliky ošetřené TIBAL. Teplota, tlak ethylenu a koncentrace vodíku a 1-hexenu se až do konce testu udržovaly na konstantních hodnotách. Celková doba polymerace dosáhla 87 minut. Během testu byl průměrný poměr vodíku ku ethylenu 0,0044 a průměrný poměr 1-hexenu ku ethylenu byl 0,0055. Reaktor se odvětral, ochladil a izolovalo se 128 g polymeru s aktivitou 44,5 g/g.h.bar, vztaženo k hmotnosti výchozího katalyzátoru.

Příklady 13 a 14 a Kontrolní příklad 2 vycházejí ze stejné výchozí základní katalytické formulace (viz výše). Tyto příklady ukazují, že předpolymerace katalyzátoru před vstříkáním do reaktoru má za následek zvýšení aktivity katalyzátoru.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

(1) v prvním stupni předpolymeraci ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi při teplotě 20 až 70 °C v přítomnosti katalytického systému obsahujícího (a) nesený komplex přechodného kovu a (b) aktivátor,

(2) případně izolaci předpolymerovaného katalyzátoru a

(3) ve druhém stupni polymeraci ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi při teplotě 65 až 100 °C v přítomnosti předpolymerovaného katalyzátoru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se první stupeň provádí při teplotě 25 až 40 °C a druhý stupeň při teplotě 70 až 85 °C.

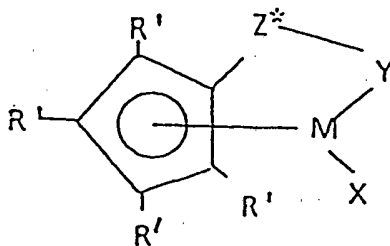
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že se první stupeň provádí při tlaku 0,01 MPa až 1 MPa.

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se první stupeň provádí v suché fázi.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že se první stupeň provádí v míchaném reaktoru pro suchou fázi.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se oba stupně provádějí v jediném reaktoru pro plynnou fázi.

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že komplex přechodného kovu je komplexem s omezenou geometrií obecného vzorce



ve kterém

se každé R' nezávisle zvolí z atomu vodíku, hydrokarbylové skupiny, silylové skupiny, germylové skupiny, halogenoskupiny, kyanoskupiny, a jejich kombinací, přičemž R' má až 20 atomů uhlíku, kterými nejsou atomy vodíku, a případně dvě R' skupiny (ve kterých R' neznámá atom vodíku, halogenoskupinu nebo kyanoskupinu) společně tvoří dvojmocný derivát spojený se sousedními polohami

cyklopentadienylového kruhu a tvoří tak kondenzovanou cyklickou strukturu;

X znamená neutrální η^4 -navázanou dienovou skupinu obsahující až 30 nevodíkových atomů, a tvoří s M π -komplex;

Y znamená atom vodíku, atom síry, $-\text{NR}^*$ -, $-\text{PR}^*$ -;

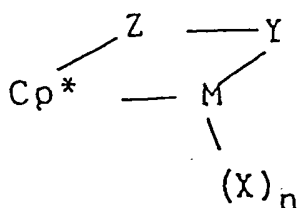
M znamená titan nebo zirkónium ve formálním oxidačním stavu +2;

Z* znamená SiR_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}_2\text{SiR}^*_2$ nebo GeR^*_2 ; ve kterých

každé R^* znamená nezávisle atom vodíku nebo se zvolí z hydrokarbylové skupiny, silylové skupiny, halogenované alkylové skupiny, halogenované arylové skupiny a jejich kombinací, přičemž R^* má maximálně 10 nevodíkových atomů a případně dvě R^* skupiny ze Z* (ve kterém R^* neznámá atom vodíku), nebo R^* skupina ze Z* a R^* skupina z Y tvoří cyklický systém.

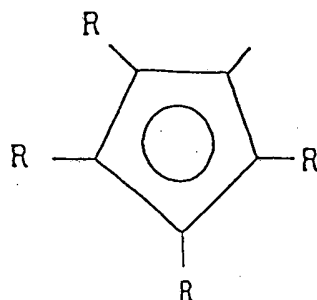
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že komplexem je (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanum(II)1,3-pentadien.

9. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č e n ý t í m , že komplex přechodného kovu má obecný vzorec



ve kterém

Cp* znamená jedinou η^5 -cyklopentadienylovou nebo η^5 -substituovanou cyklopentadienylovou skupinu případně kovalentně navázanou na M přes -Z-Y-, přičemž tato skupina má obecný vzorec:



ve kterém

každé R znamená atom vodíku nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující atom halogenu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, halogenoalkylovou skupinu, alkoxy skupinu, aryloxy skupinu, silylovou skupinu a jejich kombinace, které mají maximálně 20 nevodíkových atomů, nebo dvě nebo více R skupin společně tvoří kondenzovaný kruhový systém;

M znamená zirkonium, titan nebo hafnium navázané η^5 -vazebným způsobem na cyklopentadienylovou skupinu nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu a nacházející se v oxidačním stavu +3 nebo +4;

Každé X znamená hydrid nebo skupinu zvolenou z množiny tvořené halogenoskupinou, alkylovou skupinou, arylovou skupinou, silylovou skupinou, germylovou skupinou, aryloxy skupinou, alkoxy skupinou, amidovou skupinou, siloxy skupinou a jejich kombinacemi (např. halogenoalkylovou skupinou, halogenoarylovou skupinou, halogenosilylovou skupinou, alkarylovou skupinou, aralalkylovou skupinou,

silylalkylovou skupinou, aryloxyarylovou skupinou a alkyl-oxyalkylovou skupinou, amidoalkylovou skupinou, amidoarylovou skupinou) mající maximálně 20 nevodíkových atomů a ligandy na bázi neutrální Lewisovy báze mající maximálně 20 nevodíkových atomů;

n znamená 1 nebo 2 v závislosti na oxidačním stavu M;

Z znamená dvouvalenční skupinu obsahující atom kyslíku, atom boru nebo člen 14. skupiny Periodické tabulky prvků;

Y znamená vazebnou skupinu kovalentně navázanou na kov, která obsahuje atom dusíku, atom fosforu, atom kyslíku nebo atom síry, nebo případně Z a Y společně tvoří kondenzovaný kruhový systém.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že komplexem je (terc.-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitaniumdimethyl.

11. Způsob podle některého z předcházejících příkladů, v y z n a č e n ý t í m , že komplex je nesený na silice.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m , že silika je předem ošetřena trialkylaluminiovou sloučeninou.

13. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že aktivátorem je tris(pentafluorofenyl)bor.

14. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se poměr komplexu ku aktivátoru pohybuje v rozmezí od 1:10 000 do 100:1.

15. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se poměr komplexu ku aktivátoru pohybuje v rozmezí od 1:10 do 1:1.

16. Způsob přípravy předpolymerovaného katalyzátoru, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje předpolymeraci ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v přítomnosti katalytického systému, který obsahuje (a) nesený komplex přechodného kovu a (b) aktivátor, za vzniku předpolymerovaného katalyzátoru a následnou izolaci předpolymerovaného katalyzátoru.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m , že se provádí v suché fázi.

18. Způsob polymerace ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

(1) v prvním stupni předpolymerování ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů při teplotě -20°C až $+60^{\circ}\text{C}$ v přítomnosti katalytického systému, který obsahuje (a) nesený komplex přechodného kovu a (b) aktivátor, za vzniku předpolymerovaného katalyzátoru;

(2) případně izolaci předpolymerovaného katalyzátoru;

(3) v druhém stupni polymeraci ethylenu nebo ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi při teplotě 65°C až 100°C v přítomnosti předpolymerovaného katalyzátoru.

19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č e n ý t í m , že se první stupeň provádí v suspenzi, v suché fázi nebo v plynné fázi.

20. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že alfa-olefiny jsou 1-buten, 1-hexen nebo 4-methyl-1-penten.

Zastupuje: