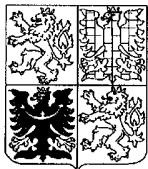


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 24.05.1999
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 25.05.1998
(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/981148
(33) Země priority: FI
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 16.05.2001
(Věstník č. 5/2001)
(86) PCT číslo: PCT/FI99/00442
(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/61489

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4401

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 7:

C 08 F 4/642

C 08 F 10/00

(71) Přihlašovatel:

BOREALIS TECHNOLOGY OY, Porvoo, FI;

(72) Původce:

Kallio Kalle, Vanhakylä, FI;
Mustonen Marja, Porvoo, FI;
Knuuttila Hilikka, Porvoo, FI;

(74) Zástupce:

Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

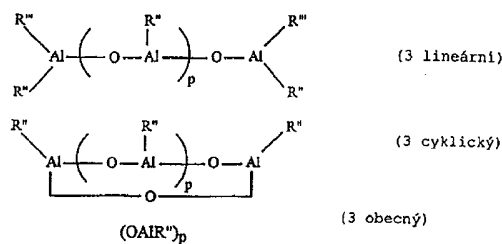
(54) Název přihlášky vynálezu:

Kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů

(57) Anotace:

Alumoxany s C₂-C₁₂alkylovými skupinami mohou být výhodně použity v kompozicích nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, zahrnujícího dále nosič a metalocen přičemž podklad, zahrnující porézni nosič předem nebo bezprostředně před zahájením polymerace olefinů se uvede do styku v jakémkoli pořadí popřípadě s a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce R₁MX_{v-1}, kde R je stejné nebo rozdílné a znamená C₁₋₁₀alkylovou skupinu, M je kov 1., 2., 12. nebo 13. skupiny periodické soustavy, X je stejné nebo rozdílné a znamená atom halogenu, atom vodíku, hydroxylovou skupinu nebo C₁-C₈hydrokarbyloxyskupinu, l je 1, 2 nebo 3, v je oxidační stupeň kovu M, a alespoň s b) metalocenem obecného vzorce (CpY)_mM'X'_nZ_o, kde CpY je stejné nebo různé a znamená zbytek vybraný ze skupiny zahrnující mono- nebo polysubstituovaný kondenzovaný nebo nekondenzovaný homo- nebo heterocyklický cyklopentadienylový, indenylový, tetrahydroindenylový, fluorenylový nebo oktahydrofluorenylový ligand, který je substituován na cyklopentadienylovém kruhu alespoň jedním substituentem Y, kterým je -OR', -SR', -NR'₂, -CR',= nebo PR'₂, kde R', je stejné nebo různé a znamená tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylovou skupinu nebo tri-C₁-C₈hydrokarbyloxysilylovou skupinu, M' je přechodový kov 4. skupiny periodické soustavy, navázaný na ligand CpY alespoň

jednou vazbou h5, X' je stejné nebo různé a znamená atom vodíku, atom halogenu, C₁-C₈hydrokarbylovou skupinu, C₁-C₈hydrokarbylheteroatomovou skupinu nebo tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylovou skupinu nebo dva X' spolu tvoří kruh, Z je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma ligandy CpY nebo jedním ligandem CpY a přechodovým kovem M', m je 1 nebo 2, o je 0 nebo 1 a n je 4-m, jestliže Z je můstek mezi dvěma ligandy CpY, nebo n je 4-m-o, jestliže Z je můstek mezi jedním ligandem CpY a přechodovým kovem M', a c) alumoxanem obecného vzorce 3, kde R'' a R''' jsou stejné nebo různé a znamenají C₂-C₁₀alkylovou skupinu a p je celé číslo mezi 1 a 40, a získá se kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů.





Kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů

Oblast techniky

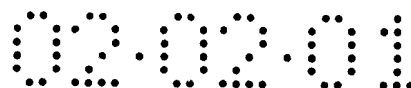
Vynález se týká způsobu přípravy kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, zahrnující podklad, popřípadě ošetřený organokovovou sloučeninou, metalocenem a alumoxanem. Vynález se rovněž týká kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, připravené tímto způsobem, a použití takové kompozice nosičového katalyzátoru pro polymeraci alespoň jednoho olefinu.

Dosavadní stav techniky

V mnoha postupech polymerace olefinů s použitím katalyzátoru jednoho místa je žádoucí katalyzátor nanést na nosič nebo podklad. Takové kompozice nosičového katalyzátoru obvykle obsahují metalocen a alumoxan, nanesené na nosiči z anorganického oxidu, jako je silika a/nebo alumina.

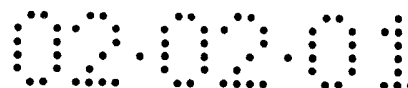
Například WO 96/00243 popisuje způsob výroby kompozice nosičového katalyzátoru mísením můstkového bis-indenylového metalocenu a alumoxanu v rozpouštědle za vzniku roztoku a pak smísením tohoto roztoku a porézního podkladu, přičemž celkový objem roztoku je menší než objem, při kterém vzniká suspenze. Typickým používaným podkladem byla přehřátá silika MS 948 (Grace) a typickým alumoxanem geluprostý methylalumoxan (MAO), které oba byly použity ve všech příkladech.

Podle S. Srinvasa Reddy, Polymer Bulletin, 36 (1996) 317-323, byla účinnost tetraisobutyldialumoxanového kokatalyzátoru při polymeraci ethylenu zřetelně nižší než aktivita methylalumoxanového kokatalyzátoru. To potvrzuje dřívější všeobecné mínění, že pouze methylalumoxan jako kokatalyzátor poskytuje uspokojivou katalytickou aktivitu při polymeraci ethylenu.



V této přihlášce se popisuje katalytický systém, kde kompozice katalyzátoru zahrnuje podklad, popřípadě ošetřený organokovovou sloučeninou, metallocenem a alumoxanem. Nyní bylo zjištěno, že pokud se při polymeraci použije podklad z oxidu hliníku a metallocen s alespoň jedním silylovým substituentem v cyklopentadienylovém kruhu s alumoxanem jako vnějším kokatalyzátorem, za použití známých metod nesplňuje morfologie polymeru požadavky. Pokud se jako vnější kokatalyzátor použije alumoxan s velkou velikostí molekuly, jako hexaisobutylalumoxan, obtížně rovnoměrně difunduje do velmi porézní částice katalyzátoru, což způsobuje, že polymerace začíná z povrchu částice katalyzátoru, kde je alumoxan schopen aktivovat metallocen. Protože polymerace začíná pouze na povrchu částice katalyzátoru, dochází k nekontrolovanému rozpadu katalyzátoru a vzniká vysoké nebezpečí ucpání reaktoru a vzniku nehomogenního polymeru. Rovněž když se jako vnější kokatalyzátor použije alumoxan o vysoké molekulové hmotnosti v procesu v plynné fázi, dochází k tendenci rozpouštění alumoxanu odpařovat se za vzniku pevného alumoxanu. Jestliže kokatalyzátor ztuhne, nemůže vstupovat do pórů metallocenového katalyzátoru a přestane být schopen aktivovat metallocenové sloučeniny.

Účelem vynálezu je zlepšit kvalitu produktu při polymeraci olefinů, kdy se používají metalloceny s alespoň jedním silylovým substituentem v cyklopentadienylovém kruhu s nekovovým alumoxanem. Konkrétně je účelem vynálezu nalézt kompozici katalyzátoru polymerace olefinů zahrnující metallocen s alespoň jedním silylovým substituentem na cyklopentadienylovém kruhu a C_2 - C_{12} alkyl-alumoxan, který má komerčně uspokojivou aktivitu při výrobě homopolymerů a kopolymerů olefinů. Dalším cílem vynálezu je nalézt kompozici nosičového katalyzátoru polymerace olefinů pro použití při polymeracích v plynné fázi, suspenzní fázi nebo kapalné/roztokové fázi.



Tyto cíle vynálezu splňuje nový způsob přípravy kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, zahrnující porézní nosič, popřípadě ošetřený organokovovou sloučeninou, metalocenem a alumoxanem. Použije-li se alkylovaný metalocen, nemusí být nosič ošetřen organokovovou sloučeninou. Porézní nosič přednostně tvoří anorganický oxid, nejvýhodněji oxid křemičitý. Nárokovaný způsob spočívá v zásadě v tom, že se podklad, zahrnující pevnou sloučeninu, která je porézním nosičem, předem nebo bezprostředně před zahájením polymerace olefinů impregnuje v jakémkoli pořadí popřípadě

a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1



kde R je stejné nebo rozdílné a znamená C₁-C₁₀alkylovou skupinu, M je kov 1., 2., 12. nebo 13. skupiny periodické soustavy (IUPAC 1990), X je stejné nebo rozdílné a znamená atom halogenu, atom vodíku, hydroxylovou skupinu nebo C₁-C₈hydrokarbyloxyskupinu, l je 1, 2 nebo 3, v je oxidační stupeň kovu M,

a komplexním roztokem alespoň

b) metalocenu obecného vzorce 2

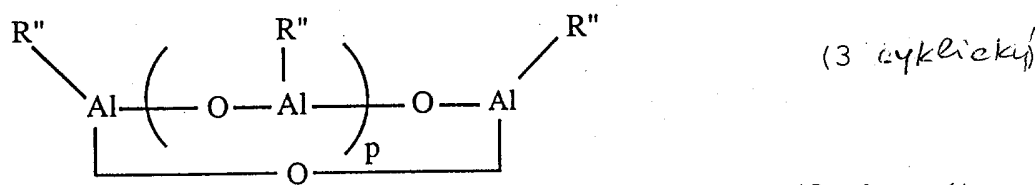
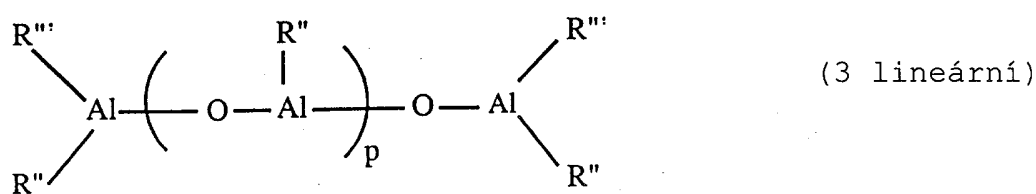


kde CpY je stejné nebo různé a znamená mono- nebo polysubstituovaný kondenzovaný nebo nekondenzovaný homo- nebo heterocyklický cyklopentadienylový, indenylový, tetrahydroindenylový, fluorenylový nebo oktahydrofluorenylový ligand, přičemž tento ligand je kovalentně substituován na cyklopentadienylovém kruhu alespoň jedním substituentem Y, kterým je zbytek -OR', -SR', -NR'₂, -CR'= nebo -PR'₂, kde R' je stejné nebo různé a znamená tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylovou skupinu nebo tri-C₁-C₈hydrokarbyloxysilylovou skupinu, M' je přechodový kov 4. skupiny periodické soustavy a je navázán na ligand CpY alespoň jednou vazbou η⁵, X' je stejné nebo různé a



znamená atom vodíku, atom halogenu, C₁-C₈hydrokarbylovou skupinu, C₁-C₈hydrokarbylheteroatomovou skupinu nebo tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylovou skupinu nebo dva X' spolu tvoří kruh, Z je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma ligandy CpY nebo jedním ligandem CpY a přechodovým kovem M', m je 1 nebo 2, o je 0 nebo 1 a n je 4-m, jestliže můstek Z není přítomen nebo Z je můstek mezi dvěma ligandy CpY, nebo n je 4-m-o, jestliže Z je můstek mezi jedním ligandem CpY a přechodovým kovem M', a

c) alumoxanu obecného vzorce 3



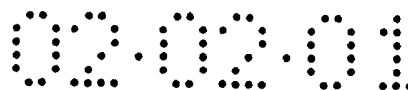
(3 obecný)

kde R'' a R''' jsou stejné nebo různé a znamenají C₁-C₁₂alkylovou skupinu a p je celé číslo mezi 1 a 40,

a získá se kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů.

Ve stupni (a) může být podklad ošetřen například alkyhlíníkem za účelem alkylace. Jestliže se však používá alkylovaná metallocenová sloučenina, není alkylace podkladu nutná. Jestliže se používá alkylovaný metallocen, je výhodné podklad tepelně ošetřit pro odstranění některých hydroxylových skupin z povrchu částice nosiče.

Pod pojmem mono- nebo polysubstituovaný se míní, že kromě uvedeného substituentu Y mohou být v kruzích ligandů CpY popřípadě přítomny další substituenty.



Výrazem kondenzovaný nebo nekondenzovaný se míní, že kterýkoli kruh v těchto ligandech může být kondenzovaný nebo nekondenzovaný, tj. mít s alespoň jedním dalším kruhem společné alespoň dva atomy.

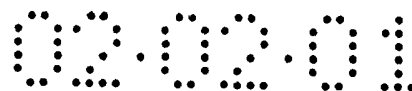
Pod pojmem homo- a heterocyklický se míní, že kterýkoli kruh v těchto ligandech může mít pouze kruhové atomy uhlíku (homo- nebo isocyklický) nebo může mít jiné než uhlíkové atomy kruhu (heterocyklický).

Bylo tudíž zjištěno, že C_2 - C_{12} alkylalumoxan (tj. ne-methyl-alumoxan) může být úspěšně použit jako vnitřní koaktivátor, jestliže se na podklad zahrnující porézní nosič působí roztokem metalocenu s alespoň jedním silylovým substituentem na cyklopentadienovém kruhu a alumoxanem na jiné než methylalumoxanové bázi. Je výhodné nejprve částice porézního nosiče ošetřit organokovovou sloučeninou za účelem alkylace povrchu částice. To však není třeba, použije-li se alkylovaný metalocen.

Podle neomezujícího modelu přesunuje elektronový pár substituentů cyklopentadienylového kruhu s dvojnou vazbou svůj záporný náboj a napomáhá ionizaci metalocenu, čímž se posílí kationtový charakter (deficit elektronové hustoty) přechodového kovu M. Tím se zlepší katalytická interakce mezi metalocenem a alumoxanem a umožní se použití vyšších alumoxanů, například výše uvedeného vzorce 3.

Obecně je možno podklad uvádět do styku se sloučeninami (b) a (c) a popřípadě (a) v jakémkoli pořadí. Podklad může být tedy například impregnován roztokem všech tří sloučenin (a), (b) a (c), přednostně nejprve sloučeninou (a) a pak roztokem obsahujícím sloučeninu (b) a sloučeninu (c).

Podle jednoho provedení vynálezu se kontakt podkladu se sloučeninami (a), (b) a (c) provádí tak, že se nejprve uvede do styku podklad s roztokem uvedené organokovové sloučeniny (1) a pak s roztokem obsahujícím uvedený metalocen (2) a



uvedený alumoxan (3). V jednom výhodném provedení vynálezu probíhá kontakt a₁) uvedením podkladu do styku s roztokem uvedené organokovové sloučeniny (1) a odstraněním supernatantu, b₁) uvedením produktu stupně a₁ do styku s komplexním roztokem uvedeného metalocenu vzorce (2) a uvedeného alumoxanu vzorce (3) a odstraněním supernatantu.

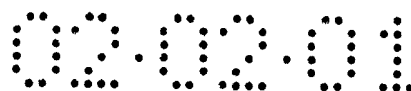
Jestliže se podklad uvádí do styku se sloučeninami a, b a c v kapalně formě, například ve formě roztoku, může vznikat suspenzní nebo nesuspenzní produkt. Je však výhodné podklad impregnovat kapalinou, jejíž objem je menší než při jakém se tvoří suspenze. To znamená, že objem této kapaliny je nižší než nebo přibližně rovný objemu pórů podkladu.

Podkladem používaným při způsobu podle vynálezu je porézní nosič, přednostně anorganický oxid, například čistý oxid křemičitý. Podle vynálezu poskytuje nosič s porézními částicemi polymerační katalyzátory s vysokou účinností, jestliže se kombinuje s C₂-C₁₂alkylalumoxanem vzorce 3 a metalocenem vzorce 2. Materiálem nesoucím tuto pevnou sloučeninu může být jakýkoli inertní porézní částicový materiál, včetně siliky. Nejvýhodnější nosič zahrnuje porézní oxid křemičitý, který byl zahřát na teplotu mezi 90 a 1000 °C. Oxid křemičitý, přednostně žíhaná silika, je přednostně ve formě částic s průměrem mezi 10 a 500 μm, nejvýhodněji mezi 20 a 200 μm, nebo je na nich nanesen. Specifický povrch oxidu křemičitého je podle jednoho provedení vynálezu mezi 50 a 600 m²/g, přednostně mezi 100 a 500 m²/g. Průměrný objem pórů je obvykle mezi 0,5 a 5,0 ml/g, přednostně mezi 1,0 a 2,5 ml/g. Průměrný průměr pórů je například 100 až 500 Å, přednostně přibližně 200 Å.

Podle jednoho provedení vynálezu se podklad uvádí do styku s organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1



(1)



kde R je stejné nebo rozdílné a znamená C_1 - C_{10} alkylovou skupinu, M je kov 1., 2., 12. nebo 13. skupiny periodické soustavy, X je stejné nebo rozdílné a znamená atom halogenu, atom vodíku, hydroxylovou skupinu nebo C_1 - C_8 hydrokarbyloxyskupinu, l je 1, 2 nebo 3 a v je oxidační stupeň kovu M.

Podle neomezujícího teoretického modelu organokovová sloučenina nanesená na materiál nosiče, alkyluje povrch nosiče, který pak alkyluje kov metalocenové sloučeniny. Je-li metalocenová sloučenina již alkylována, není nutná alkylace nosiče. Tyto alkylované siloxy-substituované metaloceny se projevují v úspěšném používání jinak slabě aktivních vyšších alumoxanů.

C_1 - C_{10} alkylovou skupinu R ve vzorci 1 tvoří výhodně C_1 - C_6 alkylová skupina a zejména C_1 - C_4 alkylová skupina. Při definování M pomocí skupin periodické soustavy se používá nový systém (IUPAC 1990). Přednost se dává kovům M z period 1 až 4 periodické soustavy.

Pokud se vyskytuje, znamená X ve vzorci 1 atom halogenu, atom vodíku, hydroxyskupinu nebo hydrokarbyloxyskupinu. Podle jednoho provedení vynálezu se podklad uvádí do styku, není-li metalocen obecného vzorce 2 alkylován, s organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1, kterou je jeden člen skupiny zahrnující C_1 - C_{10} alkyllithium, C_1 - C_{10} dialkylhořčík nebo C_1 - C_{10} trialkylhliník a zejména C_1 - C_6 trialkylhliník, jako je trimethylhliník (trimethylaluminium, TMA). Když se podklad uvádí do styku s organokovovou sloučeninou, je výhodné, je-li organokovová sloučenina vzorce 1 ponořena do uhlovodíkového média, nejvýhodněji na bázi C_4 - C_{10} uhlovodíku, nebo v něm rozpuštěna. Hmotnostní poměr mezi přidávanou organokovovou sloučeninou, počítanou jako trimethylhliník, a podkladem závisí na ploše povrchu, objemu a průměru pórů, počtu a typu povrchových hydroxylů. Podle jednoho provedení je mezi 0,1 a 10, výhodněji mezi 0,2 a 2 a nejvýhodněji mezi 0,3 a 1,5. Po



kontaktním stupni se zbylá nezreagovaná organokovová sloučenina výhodně odstraní spolu s případným uhlovodíkovým médiem, načež se popřípadě provádí promývání.

Podle způsobu podle vynálezu se podklad uvádí do styku s metalocenem obecného vzorce 2. Je výhodné, jestliže metalocen obecného vzorce 2 má jako skupinu R' substituentu Y skupinu tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylovou nebo tri-C₁-C₈hydrokarbyloxysilylovou. Zvláště výhodné tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylové skupiny jsou skupiny schopné π interakce s atomem O, S, N nebo P ve skupině Y. Nejvýhodnější jsou tri-C₁-C₈alkylsilylové skupiny, kde alespoň jeden z C₁-C₈alkylů je rozvětvená C₃-C₈alkylová skupina, jako je isopropyl, isobutyl, sek.butyl, terc.butyl, isoamyl, sek.amyl, terc.amyl, isohexyl, sek. hexyl nebo terc.hexyl. Výhodnými skupinami na křemíkovém atomu jsou rovněž cyklické alkyly a aryly.

Podle jednoho provedení vynálezu je v metalocenu vzorce 2 pouze jeden ligand CpY, který je přednostně vázán na přechodový kov M' jak vazbou η_5 , tak můstkem Z, přednostně obsahujícím heteroatom.

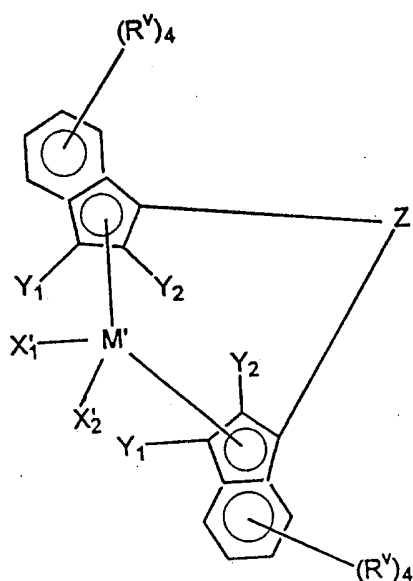
Metalocen obecného vzorce 2 má však nejvýhodněji dva ligandy CpY, tj. m je 2. Podle ještě výhodnějšího provedení jsou oba ligandy CpY navzájem spojeny můstkovým dvou vazným atomem nebo skupinou Z mající alespoň jeden atom řetězce, kterým je atom uhlíku, křemíku, kyslíku, síry, dusíku nebo fosforu. Nejvýhodněji je v metalocenu obecného vzorce 2 m=2, přičemž Z je ethylenový nebo silylenový můstek.

Přechodový kov M' skupiny 4 periodické soustavy v obecném vzorci 2 je Ti, Zr nebo Hf, výhodněji Zr nebo Hf a zejména Zr. Valence nebo oxidační stupeň M' je 4.

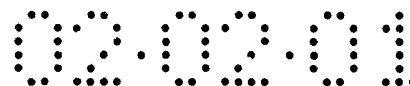
Ve výše uvedené definici X' heteroatom znamená -O-, -S-,
 $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ nebo $\begin{array}{c} | \\ -P- \\ | \end{array}$.

Výhodným atomem nebo skupinou X' metalocenu vzorce 2 je atom halogenu a/nebo C_1 - C_8 hydrokarbylová skupina. Nejvýhodněji je X' chlor a/nebo methyl. Počet atomů nebo skupin X' , tj. „n“, je přednostně 1 až 3, výhodně 2 s ohledem na výše uvedené omezení pro případ, kdy Z je můstek mezi CpY a M' .

Zvláště výhodnými metaloceny obecného vzorce 2 jsou sloučeniny strukturního vzorce 4



kde Y_1 a Y_2 jsou stejné nebo různé a znamenají atom vodíku, atom halogenu, acylovou skupinu, acyloxyskupinu, C_1 - C_{10} hydrokarbylovou skupinu, zbytek $-OR'$, $-SR'$, $-NR'$, $-C(H$ nebo $R')=$ nebo PR'_2 , kde R' je tri- C_1 - C_8 hydrokarbylsilylová skupina, s podmínkou, že alespoň jeden ze substituentů Y_1 a Y_2 je jeden z uvedených zbytků $-OR'$, $-SR'$, $-NR'$, $-CR'=$ nebo PR'_2 , Z je dvou vazný atom nebo skupina s alespoň jedním řetězcovým atomem, kterým je atom uhlíku, křemíku, kyslíku, síry, dusíku nebo fosforu, výhodně 1 až 4 řetězcovými atomy uhlíku a/nebo křemíku, R^v je stejné nebo různé a znamená atom vodíku, atom halogenu, C_1 - C_{10} hydrokarbylovou skupinu nebo součást kruhu nebo C_1 - C_{10} hydrokarbyloxyskupinu, M' znamená Ti, Zr nebo Hf a X_1' a X_2' jsou stejné nebo různé a znamenají atom halogenu nebo C_1 -



C₈hydrokarbylovou skupinu. Podle vynálezu jsou použitelné i analogické 4,5,6,7-tetrahydroindenylové deriváty.

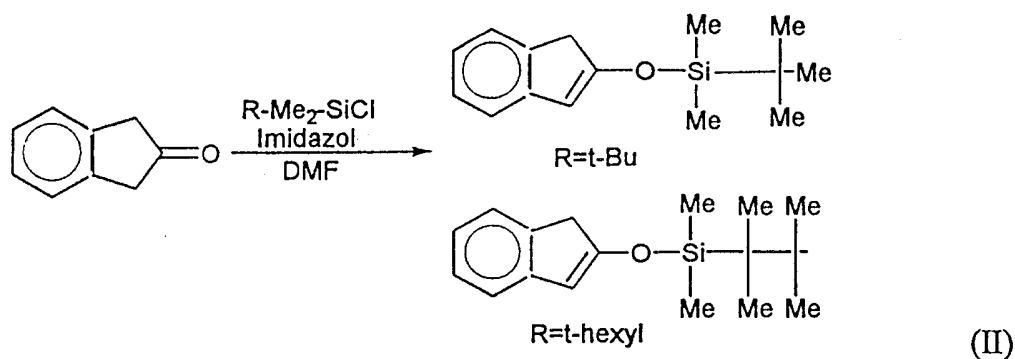
Reprezentativním metalocenem vzorce 2 je ethylen-bis-(2-terc.butyl(dimethylsiloxy)indenyl)zirkoniumdichlorid.

Používají-li se chirální metaloceny, mohou být pro přípravu vysoce isotaktických polymerů α -olefinů použity jako racemát. Může být použita i čistá R nebo S forma metalocenu, například pro výrobu opticky aktivního polymeru.

Metalocen obecného vzorce 2 se obvykle připravuje postupem zahrnujícím opakovanou deprotonaci/metalizaci aromatických ligandů a zavedení můstkového atomu nebo atomů Z stejně jako centrálního atomu pomocí halogenových derivátů. Příprava metalocenu vzorce 2 může být prováděna například podle J. Organometallic Chem. 288 (1958) 63-67 a EP-A-320762, na něž se zde odkazuje. Viz též práci Soares, J.B.P., Hamidec, A.E., Polym. Reaction Eng., 3 (2) (1995) 131-200, na niž se zde odkazuje.

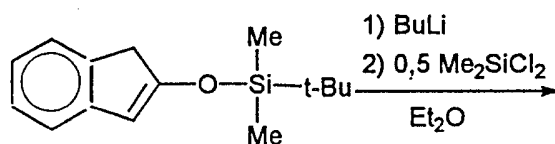
Nejvýhodnější metaloceny obecného vzorce 2, kde Y je tri-C₁-C₈hydrokarbylsiloxyskupina, se výhodně připravují tímto způsobem:

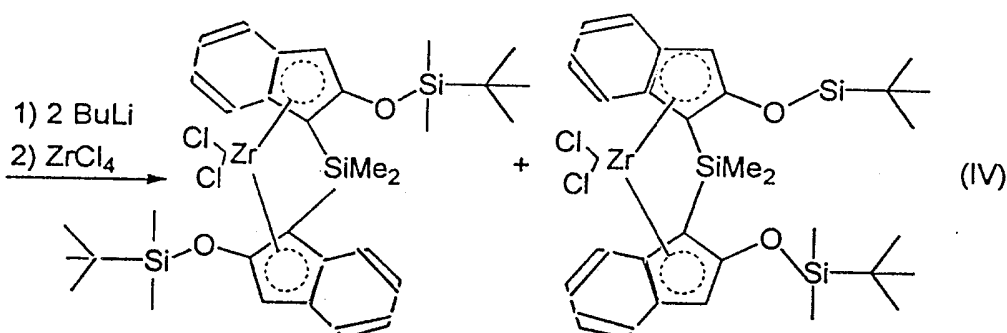
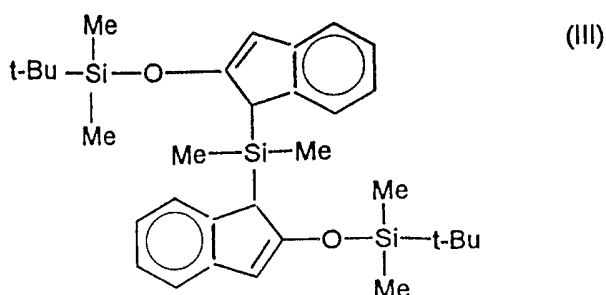
Katalytické sloučeniny podle vynálezu mohou být připravovány z 2-indanonu. Tuto sloučeninu je možno nechat reagovat ve vhodném rozpouštědle s bází a chlorsilanem na 2-siloxyinden s výtěžkem nad 80 %. Vhodná rozpouštědla jsou například dimethylformamid (DMF) a tetrahydrofuran (THF). Vhodné báze jsou například imidazol a triethylamin (TEA). Vhodné chlorsilany jsou například terc.butyl(dimethylchlorsilan), terc.hexyl(dimethylchlorsilan) a cyklohexyl(dimethylchlorsilan). Reakce probíhá podle reakčního schématu II



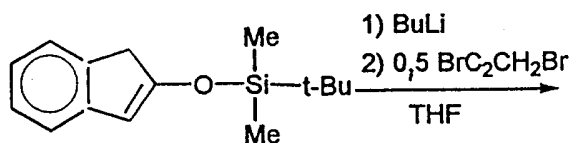
Podle jednoho provedení vynálezu se 2-terc.butyl-dimethylsiloxyinden nechá reagovat nejprve s butyllithiem a pak s dimethyldichlorsilanem (Me_2SiCl_2) za vzniku dimethylsilylbis(2-terc.butyl-dimethylsiloxyindenu). Butyllithium může být nahrazeno methylithiem, hydridem sodným nebo hydridem draselným. Podobně dimethyldichlorsilan může být nahrazen jakýmkoli dialkyl- nebo diarylsilanem. Křemík může být nahrazen germaniem.

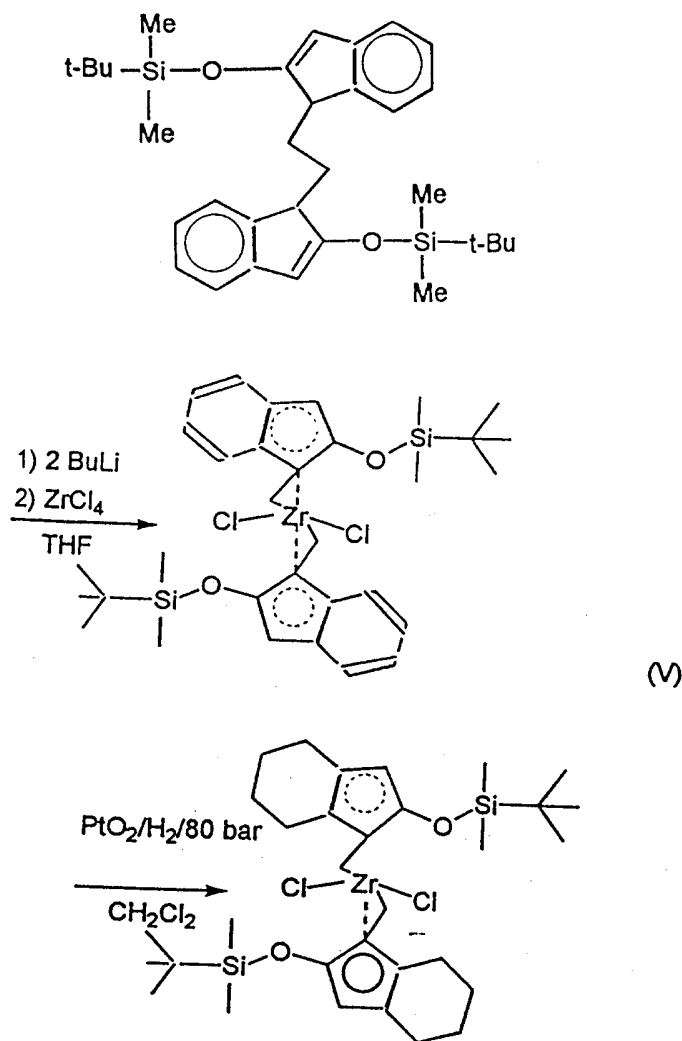
Dimethylsilylbis(2-terc.butyl-dimethylsiloxyinden) může být podroben reakci s butyllithiem, která poskytuje odpovídající bislithnou sůl. Tento produkt může být podroben reakci s chloridem zirkoničitým, která poskytuje dimethylsilylbis(2-terc.butyl-dimethylsiloxyindenyl)zirkonium-dichlorid jako směs racemického a meso diastereomeru. Butyllithium může být nahrazeno výše popsáním způsobem. Chlorid zirkoničitý může být nahrazen chloridem titaničitým nebo chloridem hafničitým za vzniku odpovídajícího titanového a hafniového komplexu. Reakce probíhá podle reakčních schemat III až IV.





Podle dalšího provedení vynálezu se 2-terc.butyldimethylsiloxindyden nechá reagovat nejprve s butyllithiem a pak s dibromethanem za vzniku bis(2-terc.butyldimethylsiloxindydenyl)ethanu. Tato sloučenina může být podrobena reakci se dvěma ekvivalenty butyllithia, která poskytuje odpovídající bislithnou sůl. Ta pak může reagovat s chloridem zirkoničitým na ethylenbis(2-terc.butyldimethylsiloxindydenyl)zirkoniumdichlorid. Jeho racemický diastereomer vzniká ve velkém přebytku a snadno se oddělí od meso isomeru frakční krystalizací. Katalytickou hydrogenací racemického ethylenbis(2-terc.butyldimethylsiloxindydenyl)zirkoniumdichloridu se získá odpovídající tetrahydroindenylový komplex. Reakce probíhají podle schématu V

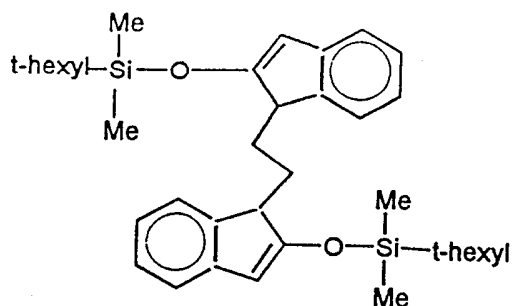
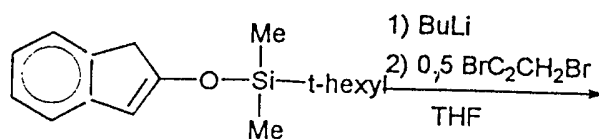




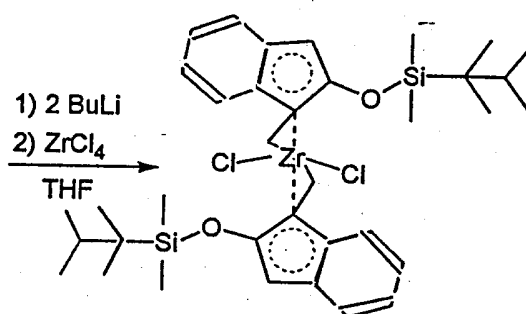
Ve výše uvedených reakcích může být butyllithium nahrazeno výše uvedeným způsobem. Chlorid zirkoničitý může být nahrazen chloridem titaničitým nebo chloridem hafničitým za vzniku odpovídajícího titanového a hafniového komplexu.

Podle dalšího provedení vynálezu se nechá 2-terc.hexyldimethylsiloxyinden reagovat nejprve s butyllithiem a pak s dibromethanem za vzniku bis(2-terc.hexyldimethylsiloxyindenyl)ethanu. Tato sloučenina může reagovat se dvěma ekvivalenty butyllithia, což poskytuje odpovídající bislithnou sůl. Ta může být podrobena reakci s chloridem zirkoničitým na ethylenbis(2-terc.hexyldimethylsiloxyindenyl)zirkoniumdichlorid. Jeho racemický diastereomer vzniká ve velkém

přebytku a může být snadno oddělen od meso-isomeru frakční krystalizací. Reakce probíhá podle reakčního schématu VI

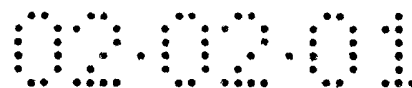


(VI)

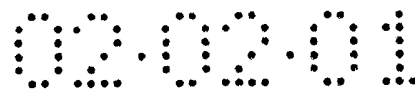


Ve výše uvedených reakcích může být butyllithium nahrazeno výše uvedeným způsobem. Chlorid zirkoničitý může být nahrazen chloridem titaničitým nebo chloridem hafničitým za vzniku odpovídajícího titanového a hafniového komplexu. Hydrogenací ethylenbis(2-terc.hexyldimethylsilyloxyindenyl)-zirkoniumdichloridu vzniká odpovídající tetrahydroindenylový komplex.

Ilustrativními, avšak neomezujícími příklady výhodných metallocenových sloučenin, používaných podle vynálezu, jsou mezi jinými racemický a meso-dimethylsilylbis(2-terc.butyl-dimethylsilyloxyindenyl)zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-terc.butyl-dimethylsilyloxyindenyl)zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-terc.hexyl-



dimethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-terc. hexyldimethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-cyklohexyldimethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-2-terc. butyldifenylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-terc. butyldifenylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-terc. butyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-terc. butyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-terc. hexyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-terc. hexyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-cyklohexyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-cyklohexyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-dimethylsilylbis(2-terc. butyldifenylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-difenylsilylbis(2-terc. butylfenylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, rac-ethylenbis(2-terc. butylmethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-ethylenbis(2-terc. hexyldimethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-ethylenbis(2-cyklohexyldimethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-ethylenbis(2-terc. butyldifenylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid, rac-ethylenbis(2-terc. butyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-ethylenbis(2-cyklohexyldimethylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid, racemický a meso-ethylenbis(2-terc. butyldifenylsiloxy-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid a rac-ethylenbis(2-terc. hexyldimethylsiloxyindenyl) zirkoniumdichlorid. Místo zirkonia může být v odpovídajících komplexech použit titan nebo hafnium.



Při uvádění podkladu, zahrnujícího pevnou sloučeninu, kterou je oxid křemičitý, do styku s metalocenem obecného vzorce 2 je metalocen výhodně rozpuštěn v C_4 - C_{10} uhlovodíkovém rozpouštědle a zejména v aromatickém uhlovodíkovém rozpouštědle, jako je toluen. Jak bylo výše uvedeno, uhlovodíkový roztok metalocenu může obsahovat také alumoxan. Roztok se pak uvádí do styku s nosičem, který je obecně porézní.

Je rovněž výhodné, jestliže celkový objem roztoku, přidávaného k podkladu, je menší než objem nutný k vytvoření suspenze podkladu, a podle jednoho provedení rovný nebo menší než objem pórů podkladu.

I když může být množství metalocenu různé, například v důsledku struktury podkladu, podle jednoho provedení vynálezu se podklad uvádí do styku s metalocenem vzorce 2 v poměru molárního množství metalocenu k hmotnostnímu množství podkladu mezi 0,001 až 0,50 mmol/g, výhodně 0,0010 až 0,10 mmol/g a zejména 0,02 až 0,08 mmol/g.

Při způsobu přípravy kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů podle vynálezu se podklad zahrnující pevnou sloučeninu, která je porézním nosičem, jako je čistý oxid křemičitý, uvádí do styku s alumoxanem obecného vzorce 3. Vzorce 3 jsou obecné vzorce, zahrnující nejen lineární a cyklické sloučeniny, ale také alumoxanové sloučeniny klecové a síťové struktury. Viz například Harlan a spol., J. Am. Chem. Soc., 117 (1995), str. 6466, na jejichž alumoxanové struktury se zde odkazuje jako na jedno provedení vynálezu.

Alumoxanem používaným při způsobu podle vynálezu je přednostně alumoxan 3, kde R'' a popřípadě R''' je C_1 - C_{12} alkylová skupina, výhodně isopropyl, isobutyl, sek.butyl, terc.butyl, isoamyl, sek.amyl, terc.amyl, isohexyl, sek.hexyl nebo terc.hexyl. Nejvýhodnějším alumoxanem vzorce 3 je přednostně alumoxan, v němž $2 \leq p \leq 12$, zejména $4 \leq p \leq 8$. Vhodným

alumoxanem vzorce 3 je hexa(isobutylaluminiumoxan). Alumoxan podle vynálezu může být připraven analogickými postupy nebo modifikacemi různých postupů přípravy alumoxanu, jejichž neomezující příklady lze nalézt v US 4,665.208, 4,952.540, 5,091.352, 5,206.199, 5,204.419, 4,874.734, 4,924.018, 4,908.463, 4,968.827, 5,308.815, 5,329.032, 5,248.801, 5,235.081, 5,157.137, 5,103.031, EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 a WO 94/10180.

Podle vynálezu působí alumoxan v katalytickém systému jako vnitřní koaktivátor. Pro zavedení dostatečného množství alumoxanu do pórů nosiče je výhodné používat spíše koncentrovaných roztoků alumoxanu. Podklad se předem nebo bezprostředně před zahájením polymerace olefinů uvádí do styku s alumoxanem vzorce 3, rozpuštěným nebo ponořeným v uhlovodíkovém rozpouštědle, nejvýhodněji v C₄-C₁₂alifatickém uhlovodíku, jako je pentan. Při uvádění podkladu do styku s organokovovou sloučeninou vzorce 1, metalocenem vzorce 2 a alumoxanem vzorce 3 je molární poměr mezi kovovým hliníkem alumoxanu a přechodovým kovem M' v katalytické kompozici přednostně mezi 20 a 500, výhodně 30 až 300 a zejména 50 až 150.

Při přípravě kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů podle vynálezu může být produkt kontaktu mezi podkladem, případnou organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1, metalocenem obecného vzorce 2 a alumoxanem obecného vzorce 3 podroben prepolymeraci s alespoň jedním olefinem, jako je propylen a/nebo ethylen. Prepolymerizát se pak získává jako uvedená kompozice nosičového katalyzátoru olefinů.

Kromě výše uvedeného postupu přípravy kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů podle vynálezu se vynález rovněž týká kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, která byl tímto postupem připravena. Vynález se rovněž týká způsobu polymerace alespoň jednoho

olefinu polymerací v přítomnosti nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, připraveného výše popsáním způsobem. Při polymeraci (homopolymeraci i kopolymeraci) mohou být použity monomerní olefiny, jako je ethylen, propylen, 1-butylen, isobutylen, 4-methyl-1-penten, 3-methyl-1-buten, 4,4-dimethyl-1-penten, vinylcyklohexen a jejich komonomery. Homo- nebo kopolymerovány mohou být i dieny a cyklické olefiny. Tyto α -olefiny a jiné monomery mohou být používány jak při polymeraci, tak při prepolymeraci nárokové kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů.

Polymerace může být homopolymerace nebo kopolymerace a může probíhat v plynné, suspenzní nebo roztokové fázi. Nárokováná kompozice katalyzátoru může být použita rovněž při vysokotlakém procesu. Za účelem modifikace vlastností finálního produktu mohou být tyto α -olefiny polymerovány společně s vyššími α -olefiny. Takové vyšší olefiny jsou 1-hexen, 1-okten, 1-decen atd.

Příklady provedení vynálezu

Pro osvětlení vynálezu jsou uvedeny příklady provedení, které jej však nijak neomezují.

Příklad 1

Příprava katalyzátoru

Kalcinace siliky

Ve většině katalyzátorů byla použitým nosičem silika Sylopol 55 SJ (žíhaná při 100 °C).

Ošetření siliky trimethylhliníkem

V těchto katalyzátorech byla silika ošetřena TMA (trimethylhliníkem, 20% v pentanu): 3 ml roztoku TMA byly přidány k 1 g siliky, ponechány reagovat po dobu 2 h, pak bylo přidáno 10 ml pentanu a sloučeniny byly ponechány reagovat dalších 30 min. Poté byl přebytek pentanu dekantován a toto „promytí“ bylo opakováno pod dusíkem bez míchání 3x.

Impregnace metalocenem a alumoxanovou sloučeninou

Po ošetření TMA bylo na 10 g uvedené siliky přidáno 15 ml komplexního hmotnostně 70% roztoku hexaisobutylalumoxanu v pentanu a metodou mísení za sucha bylo přidáno 405 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxylindenyl)zirkonium-dimethylu. Po 15 min impregnace byl katalyzátor vysušen proudem dusíku. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn. a poměr Al/Zr 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v suspenzi v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar a teplota byla 80 °C. Do autoklávu bylo nadávkováno 131 mg katalyzátoru a po 60 min polymerace byl výtěžek polymeru 124 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,95 kg PE/g cat h.

Příklad 2

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ se nekalcinuje.

Impregnace metalocenem

200 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 5 g 90% hexaisobutylalumoxanu a byly přidány 3 ml toluenu.

7,5 ml tohoto roztoku bylo v reakční baňce přidáno k 5 g předem připraveného silikového nosiče. Prekursor katalyzátoru byl 1 h sušen při 30 °C v digestoři v proudu dusíku. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 180 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polymeru 14,9 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,08 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 4,4$; $M_w = 212\ 000$.

Příklad 3

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

405,4 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 15 ml 70% hexaisobutylalumoxanu a byl přidán toluen. 15 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 10,0463 g předem

připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 130 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polymeru 121 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,96 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 3,7$; $M_w = 283\ 000$.

Příklad 4

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

405,4 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxylindenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 15 ml 70% hexaisobutylalumoxanu a byl přidán toluen. 15 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 10,0463 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen 1 h v proudu dusíku v digestoři při 30 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla

80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 130 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polymeru 196 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,5 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 4,7$; $M_w = 372\ 000$.

Příklad 5

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žíhána 10 h pod dusíkem při 300 °C.

Impregnace metalocenem

40 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1 ml 90% hexaisobutylalumoxanu a bylo přidáno 0,5 ml toluenu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0531 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen 1 h v proudu dusíku v digestoři při 30 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 136 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polymeru 212 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,9 kg PE/(g cat h).

Příklad 6

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žíhána 10 h pod dusíkem při 600 °C.

Impregnace metalocenem

40 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butylsiloxymethyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1 ml 90% hexaisobutylalumoxanu a bylo přidáno 0,5 ml toluenu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,3026 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen 1 h v proudu dusíku v digestoři při 30 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 140 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polymeru 210 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,3 kg PE/(g cat h).

Příklad 7

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žíhána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

82,6 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl(dimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,14 g 90% hexaisobutylalumoxanu a bylo přidáno 0,7 ml toluenu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0457 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen 1 h v proudu dusíku v digestoři při 30 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 1,2 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace (jednodenní stárnutí)

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 89 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polymeru 140 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,6 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 4,9$; $M_w = 388\ 000$.

Příklad 8

Příprava katalyzátoru

Jako v příkladu 6.

Druhá zkušební polymerace (14 dní stárnutí)

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 132 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethyleny 219 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,7 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 4,2$; $M_w = 346\ 000$.

Příklad 9

Příprava katalyzátoru

Jako v příkladu 6.

Třetí zkušební polymerace (60 dní stárnutí)

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 147 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 176 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,2 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 4,2$; $M_w = 346\ 000$.

Příklad 10

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žíhána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

80 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl dimethylsiloxylindenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,5 ml 90% hexaisobutylalumoxanu a bylo přidáno 4 ml toluenu navíc. Tento roztok byl v lahvi se septem přidán k 5,1868 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen 1 h

v proudu dusíku v digestoři při 30 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 1,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 109 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 102 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,94 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 3,3$; $M_w = 192\ 000$.

Příklad 11

Příprava katalyzátoru

Kalcinace nosiče

Silika MS3040 byla žihána 10 h pod dusíkem při 500 °C.

Impregnace metalocenem

80,6 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butylidimethylsiloxylindenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 3 ml 70% hexaisobutylalumoxanu a byl přidán toluen. 1,5 ml tohoto roztoku byl v lahvi se septem přidáno k 1,0457 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen 1 h v proudu dusíku v digestoři při 30 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 1,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 240.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna ve 2litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 126 mg



katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 72 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,64 kg PE/(g cat h).

Vlastnosti polymeru

$M_w/M_n = 4,3$; $M_w = 209\ 000$.

Příklad 12

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

405,4 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl(dimethyl)siloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 15 ml 70% hexaisobutylalumoxanu a byl přidán toluen. 15 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 10,0463 g předem připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 9,3 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 142 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 235 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,9 kg PE/(g cat h).

Příklad 13

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.



Impregnace metalocenem

405,4 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl(dimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 15 ml 70% hexaisobutylalumoxanu a byl přidán toluen. 15 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidán k 10,0463 g předem připraveného silikového nosiče. Katalyzátor byl sušen při 70 °C. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 9,3 % hmotn. a poměr Al/Zr = 120.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 124 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 144 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,2 kg PE/(g cat h).

Příklad 14

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

70,1 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl(dimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,5 ml hmotnostně 70% hexaisobutylalumoxanu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0 g předem připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 1,0 % hmotn., obsah Al 10,3 % hmotn. a poměr Al/Zr = 60.



Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 113 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 143 g, což dává aktivitu katalyzátoru 1,4 kg PE/(g cat h).

Příklad 15

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žíhána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

40 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butylsiloxymethyl)indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,6 ml hmotnostně 70% hexaisobutylalumoxanu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0 g předem připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 12,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 150.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 114 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 95 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,83 kg PE/(g cat h).



Příklad 16

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 300 °C.

Impregnace metallocenem

40 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,6 ml hmotnostně 70% hexaisobutylalumoxanu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0 g předem připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 12,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 150.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 167 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 130 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,78 kg PE/(g cat h).

Příklad 17

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 600 °C.

Impregnace metallocenem

40 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyldimethylsiloxy-indenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,6 ml hmotnostně 70% hexaisobutylalumoxanu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidán k 1,0 g předem připraveného silikového nosiče.

Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 12,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 150.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 174 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 114 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,65 kg PE/(g cat h).

Příklad 18

Kalcinace nosiče

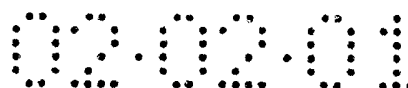
Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 800 °C.

Impregnace metalocenem

40 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butylldimethylsiloxylindenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,6 ml hmotnostně 70% hexaisobutylalumoxanu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0 g předem připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 12,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 150.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 161 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 32 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,2 kg PE/(g cat h).



Příklad 19

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

20 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl-dimethylsiloxylindenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,5 ml hmotnostně 70% hexaisobutylaluminu. 1,2 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 0,85 g předem připraveného silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,3 % hmotn., obsah Al 11,0 % hmotn. a poměr Al/Zr = 240.

Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethyleny byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 165 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethyleny 145 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,88 kg PE/(g cat h).

Příklad 20

Kalcinace nosiče

Silika Sylopol 55SJ byla žihána 10 h pod dusíkem při 100 °C.

Impregnace metalocenem

48 mg rac-ethylen-bis(2-terc.butyl-dimethylsiloxylindenyl)zirkoniumdimethylu bylo rozpuštěno v 1,16 ml hmotnostně 70% hexaisobutylaluminu. 1,5 ml tohoto roztoku bylo v lahvi se septem přidáno k 1,0 g předem připraveného



silikového nosiče. Výsledný katalyzátor měl obsah Zr 0,6 % hmotn., obsah Al 8,9 % hmotn. a poměr Al/Zr = 80.

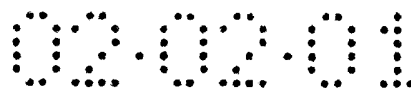
Zkušební polymerace

Polymerace byla prováděna v 3litrovém Büchiho autoklávu v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 1 h. Do autoklávu bylo nadávkováno 134 mg katalyzátoru. Po 1 h polymerace byl výtěžek polyethylenu 93 g, což dává aktivitu katalyzátoru 0,7 kg PE/(g cat h).

Tabulka 1.

Polymerace byla prováděna ve 2- nebo 3litrovém Büchiho autoklávu v suspenzi v i-butanu. Parciální tlak ethylenu byl 5 bar, teplota byla 80 °C a reakční doba 60 min. Zkratky jsou vysvětleny v poznámkách.

př.	nosič	kalci- nace	obsah Zr	poměr Al/Zr	kataly- zátor (mg)	výtěžek (g)	aktivita kgPE/g cat h	Mw	D	pozn.
1	Sylopol 55SJ	100	0,6	120	131	124	0,95	-	-	nosič ošetřený TMA, slouč. 1
2	Sylopol 55SJ	ne	0,6	120	180	14,9	0,08	212000	4,4	slouč. 2
3		100	0,6	120	130	121	0,96	283000	3,7	
4		100	0,6	120	130	196	1,5	372000	4,7	
5		300	0,6	120	136	212	0,9	-	-	
6		600	0,6	120	140	210	1,3	388000	4,9	
7		100	1,2	60	89	140	1,6	388000	4,9	1 den
8					132	219	1,7	346000	4,2	14 dní
9					147	176	1,2	346000	4,2	60 dní
10					109	102	0,94	192000	3,3	ohřev HIBAO



11	MS3040	500	1,2	240	126	72	0,6	209000	4,3	silika s velkým obj. pórů
12	Sylopol 55SJ	100	0,6	120	142	235	1,9	-	-	
13					124	144	1,2	-	-	tepl. pol. 70 °C
14			1,0	60	113	143	1,2	-	-	
15		100	0,6	150	114	95	0,83	-	-	
16		300	0,6	150	167	130	0,78			
17		600	0,6	150	174	114	0,65			
18		800	0,6	150	161	32	0,2			
19			0,3	240	165	145	0,88	-	-	
20			0,6	80	134	93	0,7	-	-	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, zahrnujícího nosič, metalocen a alumoxan, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad, zahrnující porézní nosič, předem nebo bezprostředně před zahájením polymerace olefinů uvádí do styku v jakémkoli pořadí popřípadě s

a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1



kde R je stejné nebo rozdílné a znamená C₁-C₁₀alkylovou skupinu, M je kov 1., 2., 12. nebo 13. skupiny periodické soustavy, X je stejné nebo rozdílné a znamená atom halogenu, atom vodíku, hydroxylovou skupinu nebo C₁-C₈hydrokarbyloxyskupinu, l je 1, 2 nebo 3 a v je oxidační stupeň kovu M,

a s komplexním roztokem alespoň

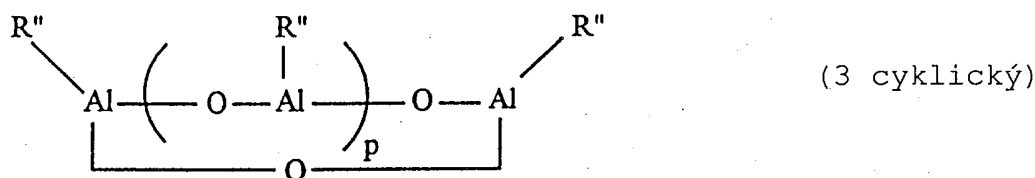
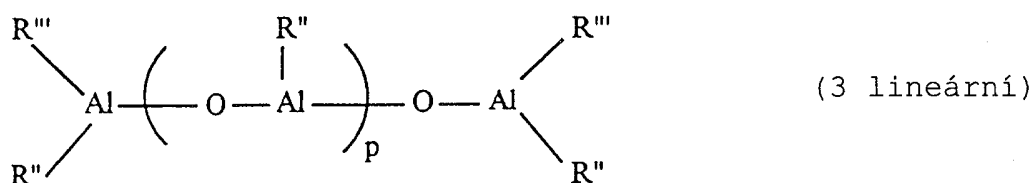
b) metalocenu obecného vzorce 2



kde CpY je stejné nebo různé a znamená mono- nebo polysubstituovaný kondenzovaný nebo nekondenzovaný homo- nebo heterocyklický cyklopentadienylový, indenylový, tetrahydroindenylový, fluorenylový nebo oktahydrofluorenylový ligand, přičemž tento ligand je substituován na cyklopentadienylovém kruhu alespoň jedním substituentem Y, kterým je zbytek -OR', -SR', -NR'₂, -CR'= nebo -PR'₂, kde R' je stejné nebo různé a znamená tri-C₁-C₈hydrokarbylsilylovou skupinu nebo tri-C₁-C₈hydrokarbyloxysilylovou skupinu, M' je přechodový kov 4. skupiny periodické soustavy, navázaný na ligand CpY alespoň jednou vazbou η⁵, X' je stejné nebo různé a znamená atom vodíku, atom halogenu, C₁-C₈hydrokarbylovou skupinu, C₁-C₈hydrokarbylheteroatomovou skupinu nebo tri-C₁-

C₈hydrokarbylsilylovou skupinu nebo dva X' spolu tvoří kruh, Z je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma ligandy CpY nebo jedním ligandem CpY a přechodovým kovem M', m je 1 nebo 2, o je 0 nebo 1 a n je 4-m, jestliže není můstek Z přítomen nebo Z je můstek mezi dvěma ligandy CpY, nebo n je 4-m-o, jestliže Z je můstek mezi jedním ligandem CpY a přechodovým kovem M', a

c) alumoxanu jednoho z obecných vzorců 3



kde R'' a R''' jsou stejné nebo různé a znamenají C₂-C₁₂alkylovou skupinu a p je celé číslo mezi 1 a 40,

a získá se kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se podklad uvede do styku nejprve popřípadě s

a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1 a pak s komplexním roztokem

b) metallocenu obecného vzorce 2 a

c) alumoxanu obecného vzorce 3.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že

a₁) podklad se uvede do styku s roztokem organokovové sloučeniny vzorce 1 a ze vzniklého produktu se odstraní supernatant,

b₁) produkt stupně a₁ se uvede do styku s komplexním roztokem metalocenu vzorce 2 a alumoxanu vzorce 3 a ze vzniklého produktu se odstraní supernatant, přičemž je objem alespoň jednoho z těchto roztoků přednostně menší než objem, při němž vzniká suspenze.

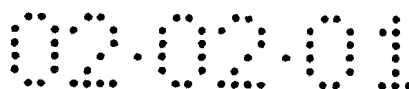
4. Způsob podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že podkladem je porézní nosič.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že porézním nosičem je anorganický oxid.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že anorganickým oxidem je oxid křemičitý.

7. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije podklad zahrnující oxid křemičitý, který byl zahříván na teplotu mezi 90 a 1000 °C.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že oxid křemičitý, přednostně žíhaná silika, je ve formě částic nebo je nanesen na částicích, kde tyto částice mají průměr mezi 10 a 500 μm, přednostně mezi 20 a 200 μm, a nezávisle mají povrchovou plochu mezi 50 a 600 m²/g, přednostně mezi 100 a 500 m²/g.



9. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1, kterou je C_1-C_{10} alkyllithium, C_1-C_{10} dialkylhořčík nebo C_1-C_{10} trialkylhliník, přednostně C_1-C_6 trialkylhliník, jako je trimethylhliník.

10. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1, ponořenou nebo rozpuštěnou v uhlovodíkovém médiu, přednostně v C_4-C_{10} uhlovodíkovém médiu.

11. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

a) organokovovou sloučeninou obecného vzorce 1 v hmotnostním poměru mezi organokovovou sloučeninou a podkladem mezi 0,1 a 10, přednostně mezi 0,2 a 2 a zejména mezi 0,3 a 1,5.

12. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem obecného vzorce 2, kde tri- C_1-C_8 -hydrokarbylsilylovou skupinou R' substituentu Y je tri- C_1-C_8 -hydrokarbylsilylová skupina, schopná π interakce s atomem O, S, N nebo P skupiny Y, přednostně tri- C_1-C_8 alkylsilylová skupina, kde alespoň jedním C_1-C_8 alkylem je rozvětvený C_3-C_8 alkyl, jako je isopropyl, isobutyl, sek.butyl, terc.butyl, isoamyl, sek.amyl nebo terc.amyl.



13. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem obecného vzorce 2, kde m je 2 a přednostně jsou oba ligandy C_p spojeny můstkovým dvouvazným atomem nebo skupinou Z, mající alespoň jeden řetězcový atom, kterým je atom uhlíku, křemíku, kyslíku, síry, dusíku nebo fosforu, přednostně kde m je 2 a Z je ethylen nebo silylen.

14. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

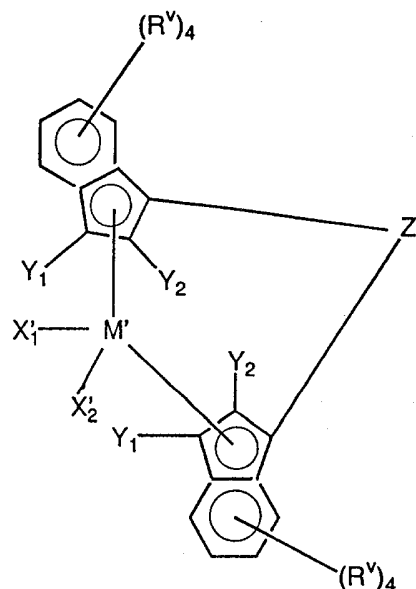
b) metalocenem obecného vzorce 2, kde M' je Zr.

15. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem obecného vzorce 2, kde X' je atom halogenu a/nebo C_1-C_8 hydrokarbylová skupina, přednostně chlor a/nebo methyl.

16. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem obecného vzorce 2, který má strukturální vzorec 4



(4)

kde Y_1 a Y_2 jsou stejné nebo různé a znamenají atom vodíku, atom halogenu, acylovou skupinu, acyloxyskupinu, C_1 - C_{10} hydrokarbylovou skupinu, zbytek $-OR'$, $-SR'$, $-NR'$, $-CR'=\text{nebo}$ $-PR'_2$, kde R' je tri- C_1 - C_8 hydrokarbylsilylová skupina, s podmínkou, že alespoň jeden ze substituentů Y_1 a Y_2 znamená zbytek $-OR'$, $-SR'$, $-NR'$, $-CR'=\text{nebo}$ $-PR'_2$, Z je dvou vazný atom nebo skupina s alespoň jedním řetězcovým atomem, kterým je atom uhlíku, křemíku, kyslíku, dusíku nebo fosforu, přednostně s 1 až 4 řetězcovými atomy uhlíku a/nebo křemíku, R^v je stejné nebo různé a znamená atom vodíku, atom halogenu, C_1 - C_{10} hydrokarbylovou skupinu nebo C_1 - C_{10} hydrokarbyloxyskupinu nebo součást kruhu, M' znamená Ti, Zr nebo Hf a X'_1 a X'_2 jsou stejné nebo různé a znamenají atom halogenu nebo C_1 - C_8 hydrokarbylovou skupinu.

17. Způsob podle kteréhokoli z nároků 11 až 15, vyznačující se tím, že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem vzorce 2, kterým je ethylen-bis(2-terc.butylidimethylsilyloxyindenyl)zirkoniumdimethyl.

18. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem vzorce 2, který je rozpuštěn v C₄-C₁₀uhlovodíkovém rozpouštědle, přednostně v aromatickém uhlovodíkovém rozpouštědle, zejména v toluenu.

19. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

b) metalocenem vzorce 2 v molárním poměru mezi metalocenem a podkladem mezi 0,001 a 0,50 mmol/g, přednostně 0,010 až 0,10 mmol/g, zejména 0,02 až 0,08 mmol/g.

20. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

c) alumoxanem vzorce 3, kde Rⁿ je C₃-C₁₂alkylová skupina, přednostně isopropyl, isobutyl, sek.butyl, terc.butyl, isoamyl, sek.amyl nebo terc.amyl, a nezávisle $2 \leq p \leq 12$, přednostně $4 \leq p \leq 8$.

21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku s

c) alumoxanem vzorce 3, kterým je hexa(isobutyl-aluminiumoxan).

22. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad předem nebo bezprostředně před zahájením polymerace olefinů uvádí do styku s

c) alumoxanem vzorce 3, rozpuštěným nebo ponořeným v uhlovodíkovém rozpouštědle, přednostně C_4 - C_{12} alifatickém uhlovodíkovém rozpouštědle, jako je pentan.

23. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podklad uvede do styku popřípadě s organokovovou sloučeninou vzorce 1, s metalocenem vzorce 2 a alumoxanem vzorce 3 v molárním poměru mezi hliníkem alumoxanu a přechodovým kovem M' v kompozici katalyzátoru mezi 20 a 500, přednostně mezi 30 a 300, zejména mezi 40 a 200.

24. Kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů, připravená způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 23.

25. Způsob polymerace alespoň jednoho olefinu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se olefin polymeruje v přítomnosti kompozice nosičového katalyzátoru polymerace olefinů podle nároku 24.