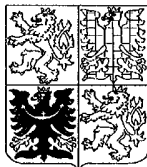


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.06.1998**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.08.1997**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/054588**  
(33) Země priority: **US**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**  
(Věstník č. 5/2000)  
(86) PCT číslo: **PCT/US98/13504**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/06449**

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 374**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:  
**C 08 F 4/643**  
**C 08 F 10/00**  
**C 07 F 5/02**

(71) Přihlašovatel:  
THE DOW CHEMICAL COMPANY,  
Midland, MI, US;

(72) Původce:  
Carnahan Edmund M., Fresno, TX, US;  
Jacobsen Grant B., Houston, TX, US;  
Klosin Jerzy, Midland, MI, US;  
Nickias Peter N., Midland, MI, US;  
Schwartz David J., Lake Jackson, TX, US;  
Neithamer David R., Midland, MI, US;

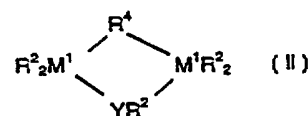
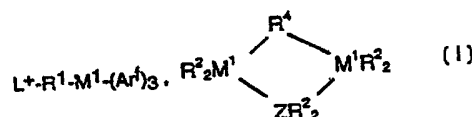
(74) Zástupce:  
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,  
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Zwitteriontový katalytický aktivátor,  
katalytický systém a způsob polymerace za  
použití tohoto systému**

(57) Anotace:

Katalytický aktivátor zejména vhodný pro použití k aktivování kovových komplexů kovů ze skupiny 3 až 10 periodické soustavy prvků, používaných k polymeraci ethylenicky nenasycených polymerizovatelných monomerů, zejména olefinů, obsahující zwitteriontovou sloučeninu obecného vzorce (I) nebo (II), ve kterých:  $L^+$  znamená protonovaný derivát prvku ze skupiny 15 periodické soustavy prvků, který dále obsahuje dva hydrokarbylové substituenty mající každý 1 až 50 atomů uhlíku, nebo pozitivně nabitý derivát prvku ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, přičemž tento prvek ze skupiny 14 je substituovaný třemi hydrokarbylovými substituenty obsahujícími každý 1 až 50 atomů uhlíku;  $R^1$  znamená dvojjaznou spojovací skupinu obsahující 1 až 40 ne-vodíkových atomů;  $R^2$  nezávisle na místě svého výskytu znamená ligandovou skupinu obsahující 1 až 50 ne-vodíkových atomů, s tou podmínkou, že v dostatečném místě svých výskytů k vyrovnání náboje v této sloučenině,  $R^2$  znamená  $L^+-R^1$ ;  $R^4$  znamená můstkovou

hydridovou nebo halogenidovou skupinu nebo dvojjaznou spojovací skupinu obsahující 1 až 40 ne-vodíkových atomů;  $M^1$  znamená atom boru, hliníku nebo galia;  $Ar^f$  nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená jednovaznou, fluorovanou organickou skupinu obsahující 6 až 100 ne-vodíkových atomů;  $Y$  znamená prvek ze skupiny 15, a  $Z$  znamená prvek ze skupiny 14.





JUDr. ANTON VÁČEK  
advokát  
120 00 PRAHA 2, HÁBEKVA 2

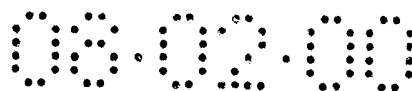
## Zwitteriontový katalytický aktivátor, katalytický systém a způsob polymerace za použití tohoto systému

### Oblast techniky

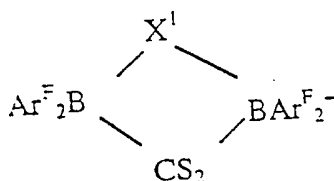
Vynález se týká sloučeniny, která je vhodná jako katalytický aktivátor (látka pro aktivaci katalyzátoru). Konkrétně je možno uvést, že se předmětný vynález týká sloučenin, které jsou zejména vhodně přizpůsobené pro použití při provádění adičních polymerizačních reakcí nenasyčených sloučenin v kombinaci s komplexem kovu ze 3 až 10 skupiny periodického systému, přičemž tento aktivátor obsahuje přinejmenším jednu zwitteriontovou sloučeninu schopnou aktivovat kovový komplex, což vede k uskutečnění adiční polymerace. Tento aktivátor je zejména výhodný pro použití v polymeračních procesech, ve kterých jsou za polymeračních podmínek kombinovány katalyzátor, katalytický aktivátor a přinejmenším jeden polymerizovatelný monomer, přičemž se získá polymerní produkt.

### Dosavadní stav techniky

Z dosavadního stavu techniky je všeobecně známa metoda aktivování Ziegler-Natta polymeračních katalyzátorů, zejména katalyzátorů obsahujících kovové komplexy ze skupiny 3 až 10 periodické soustavy prvků, které obsahují delokalizované  $\pi$ -vázané ligandové skupiny, za použití solí Bronstedových kyselin schopných transformovat protom na formu kationtového derivátu nebo jiného katalyticky aktivního derivátu tohoto komplexu kovu ze 3 až 10 skupiny periodického systému. Mezi výhodné soli Bronstedových kyselin patří takové sloučeniny, které obsahují kation/aniontový pár, který je schopen



převést komplex kovu ze 3 až 10 skupiny periodického systému na katalyticky aktivní. Mezi vhodné aktivátory patří fluorované arylboritanové anionty, ve výhodném provedení tetrakis(pentafluorfenyl)boritanové anionty. Mezi další vhodné anionty je možno zařadit stéricky stíněné diborové anionty odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém:

S znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, fluoralkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo fluorarylovou skupinu,

$Ar^F$  znamená fluorarylovou skupinu, a

$X^I$  znamená buďto vodík nebo halogenid, definovaný

v patentu Spojených států amerických č. US-A-5,447,895.

Mezi další příklady je možno zařadit karboranové sloučeniny, jako například sloučeniny uvedené a chráněné v patentu

Spojených států amerických č. US-A-5,407,884.

Jako příklad výhodných nábojově oddělených (kation/aniontový pár) aktivátorů je možno uvést protonované amonné, sulfoniové nebo fosfoniové soli schopné převést vodíkový ion, které jsou uvedeny v patentech Spojených států amerických č. US-A-5,198,401, US-A-5,132,380, US-A-5,470,927 a US-A-5,153,157, a rovněž tak oxidační soli těchto karboniových, feroceniových a silyliových soli, které jsou uvedeny v patentech Spojených států amerických č. US-A-5,350,723, US-A-5,189,192 a US-A-5,626,087.



Další vhodné aktivátory pro výše uvedené kovové komplexy patří silné Lewisovy kyseliny, mezi které je možno zařadit (tris(perfluorfenyl)boran a tris(perfluorbifenyl)-boran. První uvedená kompozice byla popsána a použita pro uvedené konečné použití v evropském patentu EP-A-520,732, přičemž druhá uvedená kompozice je popsána v publikaci *Marks a kol., J. Am. Chem. Soc., 118, 12451-12452 (1996)*.

I přes uspokojivé funkční charakteristiky výše uvedených katalytických aktivátorů za různých polymeračních podmínek zde stále existuje potřeba zlepšení kokatalyzátorů, které se používají pro aktivaci různých kovových komplexů za různých reakčních podmínek. Zejména je třeba upozornit na to, že známé aktivátory z dosavadního stavu techniky obsahující soli Bronstedovy kyseliny, které jsou schopné převedení protonu na ligand kovového komplexu, obecně současně produkují neutrální vedlejší produkt, jako například aminovou nebo fosfinovou sloučeninu. Velmi často je těžké tyto vedlejší produkty odstranit z výsledné vzniklé katalytické kompozice a tyto vedlejší produkty mohou potom nepříznivým způsobem ovlivňovat funkci katalytické kompozice. Vzhledem k výše uvedenému je zřejmé, že by bylo vhodné vyvinout takové katalytické aktivátory, použitelné při provádění polymerací v roztoku, v suspenzi v plynové fázi nebo při provádění vysokotlakých polymeračních postupů a za homogenních nebo heterogenních provozních podmínek, které by měly lepší aktivační vlastnosti.





Ar<sup>f</sup> nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená jednovaznou, fluorovanou organickou skupinu obsahující 6 až 100 ne-vodíkových atomů,

Y znamená prvek ze skupiny 15, a

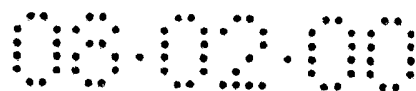
Z znamená prvek ze skupiny 14.

Kromě toho do rozsahu předmětného vynálezu náleží katalytická kompozice schopná polymerizovat ethylenicky nenasycený polymerizovatelný monomer obsahující v kombinaci komplex kovu ze 3. až 13. skupiny periodické soustavy prvků a výše uvedenou zwitteriontovou sloučeninu nebo reakční produkt vzniklý z této kombinace.

Rovněž do rozsahu předmětného vynálezu náleží způsob polymerace jednoho nebo více ethylenicky nenasycených polymerizovatelných monomerů zahrnující kontaktování tohoto ethylenicky nenasyceného monomeru, případně v přítomnosti inertního alifatického alicyklického nebo aromatického uhlovodíku, s výše uvedenou katalytickou kompozicí.

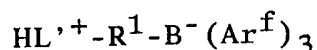
Výše uvedené zwitteriontové borové sloučeniny jsou jedinečné tím, že jsou schopné vytvořit aktivní katalytickou kompozici z neutrálních komplexů kovů ze skupiny 3 až 10 periodické soustavy prvků, aniž by odděleně došlo ke vzniku vedlejších produktů Lewisovy báze schopných koordinovat se na výsledné aktivní kovové částice. Tyto sloučeniny jsou rovněž jedinečné v tom, že jsou adaptovatelné pro použití při aktivování různých kovových komplexů, zejména komplexů kovů ze 4. skupiny periodického systému za standardních a atypických polymeračních podmínek.

Všechny odkazy týkající se prvků nebo kovů určité skupiny uvedené v popisu předmětného vynálezu se vztahují na



skupiny uvedené v periodické soustavě prvků v publikaci :  
*The Periodic Table of the Elements, publikované*  
*as copyright CRC Press, Inc., 1989.* Rovněž je třeba uvést,  
 že všechny odkazy týkající se uvádění skupiny nebo skupin se  
 týkají skupiny nebo skupin odpovídající této periodické  
 tabulky prvků, při použití IUPAC systému číslování skupin.

Sloučeniny podle předmětného vynálezu jsou dále  
 charakterizovány následujícím způsobem. Jako příklady  
 výhodných zwitteriontových sloučenin boru podle předmětného  
 vynálezu je možno uvést sloučeniny obecného vzorce:



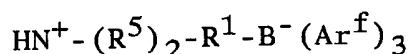
ve kterém:

$\text{R}^1$  znamená hydrokarbylenovou skupinu nebo  
 hydrokarbylenovou skupinu substituovanou halogenem,  
 alkoxy skupinou, N,N-dihydrokarbylamino skupinou, silylovou  
 skupinou nebo germylovou skupinou, přičemž tento  $\text{R}^1$  obsahuje  
 2 až 40 atomů nepočítaje atomy vodíku,

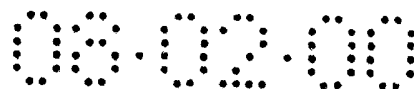
$\text{L}^f$  dihydrokarbyl-substituovanou dusíkovou nebo  
 fosforovou skupinu obsahující 1 až 50 atomů uhlíku v každé  
 hydrokarbylové skupině, a

$\text{Ar}^f$  nezávisle na místě svého výskytu znamená  
 jednovaznou, fluorovanou organickou skupinu obsahující 6 až  
 100 atomů nepočítaje atomy vodíku.

Vysoce výhodné jsou zwitteriontové sloučeniny  
 odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém:



$R^1$  představuje alkylenovou skupinu obsahující 1 až 40 atomů uhlíku nebo arylenovou skupinu obsahující 6 až 40 atomů uhlíku,

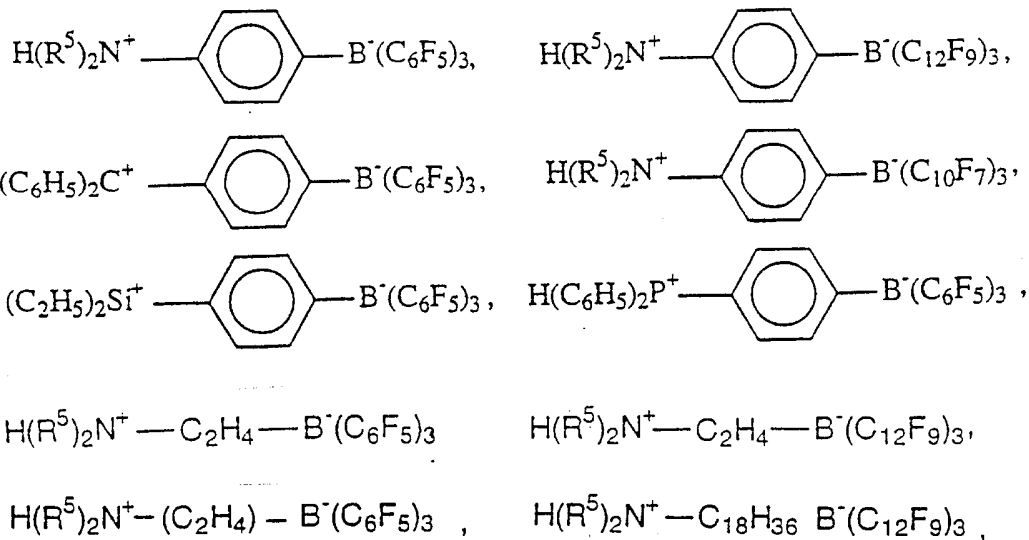
$R^5$  nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 50 atomů uhlíku, a

$Ar^f$  znamená v každém jednotlivém případě perfluorfenylovou skupinu, perfluornaftylovou skupinu nebo perfluorbifenylovou skupinu.

Obecně je možno uvést, že rozpustnost sloučenin podle předmětného vynálezu v alifatických sloučeninách se zvyšuje inkorporováním jedné nebo více oleofilních  $R^5$  skupin, jako jsou například alkylové skupiny s dlouhým řetězcem, alkenylové skupiny s dlouhým řetězcem, nebo halogen-substituované, alkoxy-substituované, amino-substituované, silyl-substituované nebo germyl-substituované alkylové skupiny s dlouhým řetězcem nebo alkenylové skupiny s dlouhým řetězcem. Termínem "dlouhý řetězec" s míní skupiny, které obsahují 10 až 50 ne-vodíkových atomů v této skupině, ve výhodném provedení v ne-rozvětvené skupině. Předpokládá se jako samozřejmé, že katalytický aktivátor může obsahovat směs  $R^5$  skupin rozdílných délek. Například, jedním ze vhodných aktivátorů (ve kterém L znamená atom dusíku) je aktivátor odvozený od běžně komerčně dostupného aminu s dlouhým řetězcem, který obsahuje směs dvou alkylových skupin obsahujících 14, 16 nebo 18 atomů uhlíku a jedné methylové skupiny. Tyto aminy jsou běžně na trhu k dispozici od firmy Witco Corp. pod ochranným označením Kemamine<sup>TM</sup> T9701, a od firmy Akzo-Nobel pod ochranným označením Armeen<sup>TM</sup> M2HT.

Nejvýhodnějšími zwitteriontovými sloučeninami podle

předmětného vynálezu jsou následující sloučeniny:



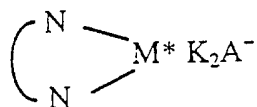
ve kterých:

$\text{R}^5$  znamená methylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo směs alkylových skupin obsahujících 14 až 18 atomů uhlíku.

Výše uvedené zwitteriontové sloučeniny je možno snadno synteticky připravit zpracováním triaryl nebo trialkylborové sloučeniny organokovovou sloučeninou, jako je například vhodně substituované Grignardovo reakční činidlo nebo organolithiové reakční činidlo, přičemž potom následuje protonace.

Mezi vhodné katalyzátory pro použití v kombinaci s výše uvedenými kokatalyzátory, je možno zařadit libovolné sloučeniny nebo komplexy kovu ze skupiny 3 až 10 periodické soustavy prvků, které jsou schopné aktivování k polymerizování ethylenicky nenasycených sloučenin těmito aktivátory podle předmětného vynálezu. Jako příklad je možno

uvést diiminové deriváty prvků ze skupiny 10 obecného vzorce :



ve kterém  $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$  znamená  $\begin{array}{c} \text{CT-CT} \\ // \quad // \\ \text{Ar}^*-\text{N} \quad \text{N}-\text{Ar}^* \end{array}$

$\text{M}^*$  je Ni(II) nebo Pd(II),

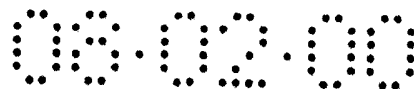
K znamená halogen, hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbyloxyskupinu,

$\text{Ar}^*$  znamená arylovou skupinu, zejména 2,6-diisopropylfenylovou skupinu nebo anilinovou skupinu,

CT-CT znamená 1,2-ethandiylovou skupinu, 2,3-butandiylovou skupinu nebo tvoří kondenzovaný kruhový systém, ve kterém dvě T skupiny společně znamenají 1,8-naftandiylovou skupinu, a

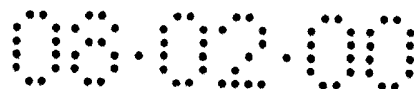
$\text{A}^-$  znamená aniontovou komponentu ze skupiny výše uvedených aktivátorů s oddělenými náboji.

Podobné katalyzátory jako jsou výše uvedené látky jsou uvedeny v publikaci *M. Brookhart a kol., J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996)* a *J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995)*, přičemž o těchto látkách se zde uvádí, že představují aktivní polymerizační katalyzátory, zejména vhodné pro polymeraci  $\alpha$ -olefinů, buďto samotných nebo v kombinaci s polárními komonomery, jako je například vinylchlorid, alkylakryláty a alkylmethakryláty.



Mezi další katalyzátory je možno zařadit deriváty kovů ze skupiny 3, 4 nebo ze skupiny lanthanidů, které jsou ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4. Mezi výhodné sloučeniny je možno zařadit kovové komplexy obsahující 1 až 3  $\pi$ -vázané aniontové nebo neutrální ligandové skupiny, které mohou být cyklické nebo ne-cyklické delokalizované  $\pi$ -vázané aniontové ligandové skupiny. Jako příklad těchto  $\pi$ -vázaných aniontových ligandových skupin je možno uvést konjugované nebo ne-konjugované, cyklické nebo ne-cyklické dienylové skupiny, allylové skupiny, boratabenzenové skupiny a arenové skupiny. Termínem " $\pi$ -vázané" se míní to, že ligandová skupina je vázána na přechodný kov sdílením elektronů z částečně delokalizované  $\pi$ -vazby.

Každý atom v této delokalizované  $\pi$ -vázané skupině může být nezávisle substituován zbytkem nezávisle vybraným ze souboru zahrnujícího atom vodíku, atom halogenu, hydrokarbylovou skupinu, halogenhydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyl-substituovanou metaloidní skupinu, ve které uvedený metaloid je vybrán ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, a tyto hydrokarbyl- a hydrokarbyl-substituované metaloidní zbytky dále substituované zbytkem obsahujícím heteroatom ze skupiny 15 nebo 16. Do rozsahu termínu "hydrokarbyl" náleží alkylové skupiny s přímým nebo rozvětveným řetězcem nebo cyklické alkylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, aromatické skupiny obsahující 6 až 20 atomů uhlíku, alkyl-substituované aromatické skupiny obsahující 7 až 20 atomů uhlíku, a aryl-substituované alkylové skupiny obsahující 7 až 20 atomů uhlíku. Kromě toho dvě nebo více těchto skupin může společně tvořit kondenzovaný kruhový systém, včetně částečně nebo zcela hydrogenovaných kondenzovaných kruhových systémů,

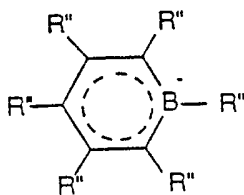


nebo mohou tvořit metalocyklus s kovem. Mezi vhodné hydrokarbyl-substituované organometaloidní zbytky je možno zařadit mono-, di- a tri-substituované organometaloidní zbytky prvků ze skupiny 14, ve kterých každá z uvedených hydrokarbylových skupin obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku. Jako příklad těchto vhodných hydrokarbyl-substituovaných organometaloidních zbytků je možno uvést trimethylsilylovou skupinu, triethylsilylovou skupinu, ethyldimethylsilylovou skupinu, methyldiethylsilylovou skupinu, trifenylgermylovou skupinu a trimethylgermylovou skupinu. Jako příklad částí obsahujících heteroatomy ze skupiny 15 nebo 16 periodické soustavy prvků je možno uvést aminovou skupinu, fosfinovou skupinu, etherovou skupinu nebo thioetherovou skupinu nebo dvojnásobný derivát této skupiny, například amidovou skupinu, fosfidovou skupinu, etherovou skupinu nebo thioetherovou skupinu připojenou na přechodný kov nebo kov ze skupiny lanthanidů a připojenou na hydrokarbylovou skupinu nebo na skupinu obsahující hydrokarbyl-substituovaný metaloid.

Jako příklad vhodných aniontových, delokalizovaných  $\pi$ -vázaných skupin je možno uvést cyklopentadienylovou skupinu, indenylovou skupinu, fluorenylovou skupinu, tetrahydroindenylovou skupinu, tetrahydrofluorenylovou skupinu, oktahydrofluorenylovou skupinu, pentadienylovou skupinu, cyklohexadienylovou skupinu, dihydroanthracenylovou skupinu, hexahydroanthracenylovou skupinu, dekahydroanthracenylovou skupinu a boratabenzenovou skupinu, a rovněž tak  $C_{1-10}$ -hydrokarbyl-substituované nebo  $C_{1-10}$ -hydrokarbylsubstituované silyl-substituované deriváty těchto skupin. Mezi výhodné aniontové delokalizované  $\pi$ -vázané skupiny je možno zařadit cyklopentadienylovou skupinu, pentamethylcyklopentadienylovou skupinu, tetramethylcyklopentadienylovou skupinu,

tetramethylsilylcyklopentadienylovou skupinu, indenylovou skupinu, 2,3-dimethylindenyllovou skupinu, fluorenylovou skupinu, 2-methylindenyllovou skupinu, 2-methyl-4-fenylindenyllovou skupinu, tetrahydrofluorenylovou skupinu, oktahydrofluorenylovou skupinu a tetrahydroindenyllovou skupinu.

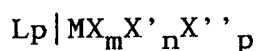
Boratabenzeny jsou aniontové ligandy, které představují analogy benzenu obsahující bor. Tyto látky jsou známy z dosavadního stavu techniky, přičemž byly popsány například v publikaci *G. Herberich a kol., Organometallics, 14, 1, 471-480 (1995)*. Mezi výhodné boratabenzeny patří látky obecného vzorce :

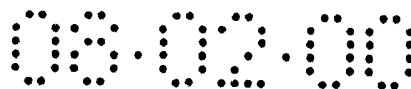


ve kterém :

$R''$  je vybrán ze skupiny zahrnující hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu nebo germylovou skupinu, přičemž uvedený substituent  $R''$  obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů. V komplexech obsahujících dvojnásobné deriváty těchto delokalizovaných  $\pi$ -vázaných skupin je jejich jeden atom vázán prostřednictvím kovalentní vazby nebo kovalentně vázané dvojnásobné skupiny na další atom komplexu, čímž se vytváří můstkový systém.

Vhodnou skupinu katalyzátorů představují komplexy přechodného kovu odpovídající obecnému vzorci:





nebo jejich dimery,  
ve kterém:

Lp znamená aniontovou, delokalizovanou  $\pi$ -vázanou skupinu, která je vázána k M, obsahující až 50 ne-vodíkových atomů, případně dvě Lp skupiny mohou být společně spojeny za vzniku můstkové struktury, a dále případně jedna Lp skupina může být vázána na X,

M znamená kov ze skupiny 4 periodické soustavy prvků ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4,

X je případně přítomný dvojjazný substituent obsahující až 50 ne-vodíkových atomů, který společně s Lp tvoří metalocyklus s M,

X' znamená případně přítomný neutrální ligand obsahující až 20 ne-vodíkových atomů,

X'' znamená v každém místě svého výskytu jednovaznou aniontovou skupinu obsahující až 40 ne-vodíkových atomů, případně dvě skupiny X'' mohou být navzájem kovalentně spojeny za vzniku dvojjazné dianiontové skupiny, jejichž obě valence jsou vázány na M, nebo případně dvě X'' skupiny mohou být kovalentně spojeny za vzniku neutrálního, konjugovaného nebo ne-konjugovaného dienu, který je  $\pi$ -vázán na M (příčemž M je v oxidačním stavu +2), nebo dále případně jeden nebo více substituentů X'' a jeden nebo více substituentů X' mohou být společně vázány za vzniku části, která je jak kovalentně vázána na M tak je koordinována na M prostřednictvím funkční skupiny Lewisovy báze,

l je 0, 1 nebo 2,

m je 0 nebo 1,

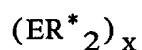
n je číslo od 0 do 3,

p je číslo od 0 do 3, a

součet  $l + m + p$  je roven formálnímu oxidačnímu stavu M, s tím rozdílem, že dvě X'' skupiny společně tvoří

neutrální konjugovaný nebo ne-konjugovaný dien, který je  $\pi$ -vázáán na M, přičemž v tomto případě součet  $l + m$  je rovný formálnímu oxidačnímu stavu M.

Ve výhodném provedení podle vynálezu patří mezi komplexy takové komplexy, které obsahují můstkovou skupinu návazanou na dvě Lp skupiny. Výhodnými můstkovými skupinami jsou skupiny odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém :

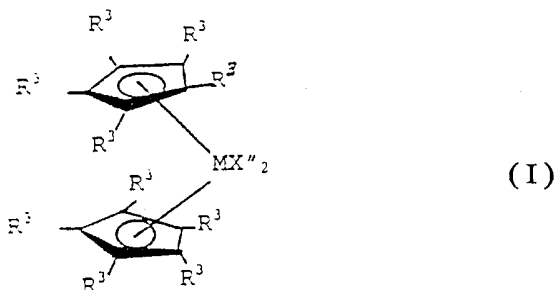
E znamená křemík, germanium, cín nebo uhlík,

R\* znamená nezávisle na místě svého výskytu atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího silylovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu a kombinace těchto skupin, přičemž R\* obsahuje až 30 atomů uhlíku nebo křemíku, a

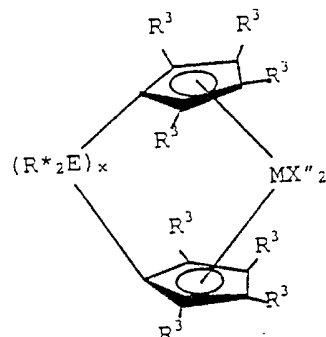
x je 1 až 8.

Ve výhodném provedení R\* nezávisle na místě svého výskytu znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, benzylovou skupinu, terc.-butylovou skupinu, fenylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu nebo fenoxyskupinu.

Jako příklad komplexů obsahujících dvě Lp skupiny je možno uvést sloučeniny obecného vzorce (I):



nebo obecného vzorce (II):



(II)

ve kterém :

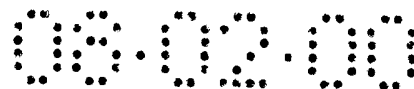
M znamená titan, zirkonium nebo hafnium, ve výhodném provedení zirkonium nebo hafnium ve formálním oxidačním stavu +2 nebo +4,

$R^3$  v každém místě svého výskytu je navzájem na sobě nezávisle vybrán ze skupiny zahrnující atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, kyanoskupinu a kombinace těchto skupin, přičemž tento substituent  $R^3$  obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo sousední  $R^3$  skupiny společně tvoří dvojvazný derivát (to znamená hydrokarbadiylovou skupinu, siladiylovou skupinu nebo germadiylovou), čímž vznikne kondenzovaný kruhový systém, a

$X''$  nezávisle na místě svého výskytu představuje aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 40 ne-vodíkových atomů, nebo dvě  $X''$  skupiny společně tvoří dvojvaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 40 ne-vodíkových atomů nebo společně tvoří konjugovaný dien obsahující 4 až 30 ne-vodíkových atomů tvořící  $\pi$ -komplex s M, přičemž v tomto případě je M ve formálním oxidačním stavu +2, a

$R^*$ , E a x mají stejný význam jako bylo uvedeno výše.

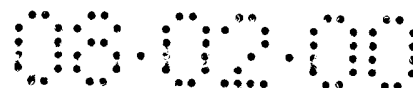
Výše uvedené kovové komplexy jsou zejména vhodné



k přípravě polymerů, které mají stereoregulární molekulovou strukturu. Pokud se týče této schopnosti, je podle předmětného vynálezu výhodné, aby tyto komplexy měly  $C_5$ -symetrii nebo aby vykazovaly chirální, stereorigidní strukturu. Jako příklad prvního typu je možno uvést sloučeniny, které vykazují rozdílné delokalizované  $\pi$ -vazebné systémy, jako například jednu cyklopentadienylovou skupinu a jednu fluorenylovou skupinu. Podobné systémy na bázi Ti(IV) nebo Zr(IV) byly popsány pro přípravu syndiotaktických olefinových polymerů v publikaci *Ewen a kol., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6256 (1980)*. Jako příklad chirálních struktur je možno uvést rac bis-indenylové komplexy. Podobné systémy na bázi Ti(IV) nebo Zr(IV) byly navrženy pro přípravu isotaktických olefinových polymerů, což bylo popsáno v publikaci *Wild a kol., J. Organomet. Chem., 232, 233-47 (1982)*.

Jako příklad můstkových ligandů obsahujících dvě  $\pi$ -vázané skupiny je možno uvést :

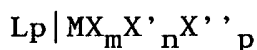
- dimethylbis(cyklopentadienyl)silan,
- dimethylbis(tetramethylcyklopentadienyl)silan,
- dimethylbis(2-ethylcyklopentadien-1-yl)silan,
- dimethylbis(2-t-butylcyklopentadien-1-yl)silan,
- 2,2-bis(tetramethylcyklopentadienyl)propan,
- dimethylbis(inden-1-yl)silan,
- dimethylbis(tetrahydroinden-1-yl)silan,
- dimethylbis(fluoren-1-yl)silan,
- dimethylbis(tetrahydrofluoren-1-yl)silan,
- dimethylbis(2-methyl-4-fenylindenyl-1-yl)silan,
- dimethylbis(2-methylinden-1-yl)silan,
- dimethyl(cyklopentadienyl)(fluoren-1-yl)silan,
- dimethyl(cyklopentadienyl)/oktahydrofluoren-1-yl)silan,
- dimethyl(cyklopentadienyl)(tetrahydrofluoren-1-yl)silan,



(1,1,2,2-tetramethyl)-1,2-bis(cyklopentadienyl)disilan,  
(1,2-bis(cyklopentadienyl)ethan,  
a dimethyl(cyklopentadienyl)-1-(fluoren-1-yl)methan.

Výhodné skupiny X'' jsou vybrány ze souboru zahrnujícího hydridovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, halogenhydrokarbylovou skupinu, halogensilylovou skupinu, silylhydrokarbylovou skupinu a aminohydrokarbylovou skupinu, nebo dvě skupiny X'' společně tvoří dvojvazný derivát konjugovaného dienu nebo v jiném provedení společně tvoří neutrální  $\pi$ -vázaný konjugovaný dien. Podle nejvýhodnějšího provedení X'' skupiny jsou hydrokarbylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku.

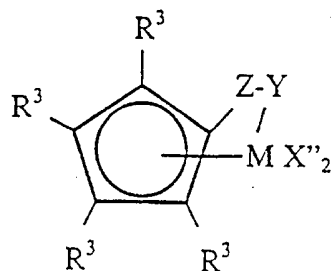
Další skupinu kovových komplexů, použitelných podle předmětného vynálezu, tvoří sloučeniny obecného vzorce:



nebo jejich dimery,  
ve kterém X představuje dvojvazný substituent obsahující až 50 ne-vodíkových atomů, který společně s Lp tvoří metalocyklus s M.

Mezi substituenty X patří ve výhodném provedení podle vynálezu skupiny obsahující až 30 ne-vodíkových atomů obsahující přinejmenším jeden atom, který je vybrán ze skupiny zahrnující kyslík, síru, bor nebo prvek ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, přímo vázaný na delokalizovanou  $\pi$ -vázanou skupinu, a jiný atom vybrán ze skupiny zahrnující dusík, fosfor, kyslík nebo síru, který je kovalentně vázán na M.

Výhodnou skupinu koordinačních komplexů kovů ze 4. skupiny podle předmětného vynálezu představují sloučeniny obecného vzorce:



ve kterém :

M znamená titan nebo zirkonium, ve výhodném provedení titan, ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4,

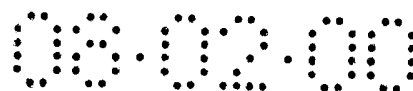
$R^3$  v každém místě svého výskytu je vybrán ze skupiny zahrnující atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, kyanoskupinu, halogen a jejich kombinace, přičemž  $R^3$  obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo sousední  $R^3$  skupiny společně tvoří dvojvazný derivát (to znamená hydrokarbadiylovou, siladiylovou nebo germadiylovou skupinu), čímž vytváří kondenzovaný kruhový systém,

$X'$  každý představuje halogen, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu nebo silylovou skupinu, přičemž uvedená skupina obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo dvě skupiny  $X'$  společně tvoří neutrální konjugovaný dien obsahující 5 až 30 atomů uhlíku nebo jeho dvojvazný derivát,

Y znamená -O- , -S- , -NR\*-, -PR\*-, a

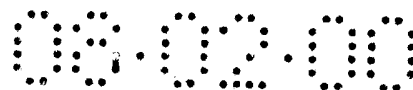
Z znamená skupiny  $SiR^*_2$ ,  $CR^*_2$ ,  $SiR^*_2SiR^*_2$ ,  $CR^*_2CR^*_2$ ,  $CR^*=CR^*$ ,  $CR^*_2SiR^*_2$  nebo  $GeR^*_2$ ,

kde  $R^*$  má stejný význam jako bylo výše uvedeno.

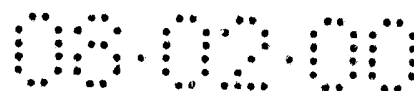


Jako ilustrativní příklad komplexů kovů ze 4. skupiny periodického systému, které je možno použít při praktické aplikaci předmětného vynálezu, je možno uvést následující sloučeniny:

cyklopentadienyltitaniumtrimethyl,  
cyklopentadienyltitaniumtriethyl,  
cyklopentadienyltitaniumtriisopropyl,  
cyklopentadienyltitaniumtrifenyl,  
cyklopentadienyltitaniumtribenzyl,  
cyklopentadienyltitanium-2,4-dimethylpentadienyl,  
cyklopentadienyltitanium-2,4-dimethylpentadienyl.triethyl-  
fosfin,  
cyklopentadienyltitanium-2,4-dimethylpentadienyl.tri-  
methylfosfin,  
cyklopentadienyltitaniumdimethylmethoxid,  
cyklopentadienyltitaniumdimethylchlorid,  
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethyl,  
indenyltitaniumtrimethyl,  
indenyltitaniumtriethyl,  
indenyltitaniumtripropyl,  
indenyltitaniumtrifenyl,  
tetrahydroindenyltitaniumtribenzyl,  
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtriisopropyl,  
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtribenzyl,  
pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylmethoxid,  
pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylchlorid,  
bis( $\eta^5$ -2,4-dimethylpentadienyl)titanium,  
bis( $\eta^5$ -2,4-dimethylpentadienyl)titanium.trimethylfosfin,  
bis( $\eta^5$ -2,4-dimethylpentadienyl)titanium.triethylfosfin,  
oktahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,  
tetrahydroindenyltitaniumtrimethyl,



tetrahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,  
(terc-butylamido)(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalenyl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalenyl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium dibenzyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium dimethyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitanium dimethyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -indenyl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium (III) 2-(dimethylamino)benzyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium (III) allyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium (III) 2,4-dimethylpentadienyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-dimethylsilantitanium (II) 1,3-pentadien,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 2,4-hexadien,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV) 2,3-dimethyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV) isopren,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV)



- 1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(IV) 2,3-dimethyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(IV) isopren,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(IV) dimethyl,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(IV) dibenzyl,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(IV) 1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(II) 1,3-pentadien,  
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium  
(II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II)  
1,3-pentadien,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV)  
dimethyl,  
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV)  
dibenzyl,  
(terc-butylamido)(2-methyl-4-fenylindenyl)dimethylsilan-  
titanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(2-methyl-4-fenylindenyl)dimethylsilan-  
titanium (II) 1,3-pentadien,  
(terc-butylamido)(2-methyl-4-fenylindenyl)dimethylsilan-  
titanium (II) 2,4-hexadien,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethyl-  
silantitanium (IV) 1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethyl-  
silantitanium (IV) 2,3-dimethyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethyl-  
silantitanium (IV) isopren,

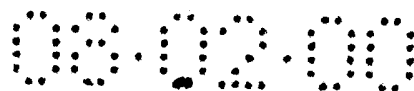


- (terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-dibenzyl-1,3-butadien,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 2,4-hexadien,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 3-methyl-1,3-pentadien,  
(terc-butylamido)(2,4-dimethylpentadien-3-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(6,6-dimethylcyklohexadienyl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl methylfenylsilantitanium (IV) dimethyl,  
(terc-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl methylfenylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,  
1-(terc-butylamido)-2-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-ethandiyltitanium (IV) dimethyl,  
a 1-(terc-butylamido)-2-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-ethandiyltitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien.

Ze skupiny komplexů obsahujících dvě Lp skupiny, včetně můstkových komplexů vhodných pro použití podle předmětného vynálezu, je možno uvést následující sloučeniny:

- bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,  
bis(cyklopentadienyl)zirkonium dibenzyl,  
bis(cyklopentadienyl)zirkonium methyl benzyl,  
bis(cyklopentadienyl)zirkonium methyl fenyl,  
bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdifenyl,

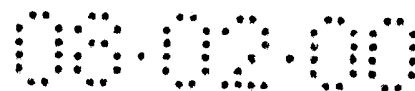
bis(cyklopentadienyl)titanium-allyl,  
bis(cyklopentadienyl)zirkoniummethoxid,  
bis(cyklopentadienyl)zirkoniummethylchlorid,  
bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,  
bis(pentamethylcyklopentadienyl)titaniumdimethyl,  
bis(indenyl)zirkoniumdimethyl,  
indenylfluorenyl zirkoniumdimethyl,  
bis(indenyl)zirkoniummethyl(2-(dimethylamino)benzyl),  
bis(indenyl)zirkoniummethyltrimethylsilyl,  
bis(tetrahydroindenyl)zirkoniummethyltrimethylsilyl,  
bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniummethylbenzyl,  
bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniumdibenzyl,  
bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniummethoxid,  
bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniummethylchlorid,  
bis(methylethylcyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,  
bis(butylcyklopentadienyl)zirkoniumdibenzyl,  
bis(t-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,  
bis(ethyltetramethylcyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,  
bis(methylpropylcyklopentadienyl)zirkoniumdibenzyl,  
bis(trimethylsilylcyklopentadienyl)zirkoniumdibenzyl,  
dimethylsilyl-bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,  
dimethylsilyl-bis(tetramethylcyklopentadienyl)titanium  
    (III) allyl,  
dimethylsilyl-bis(t-butylcyklopentadienyl)zirkonium-  
    dichlorid,  
dimethylsilyl-bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkonium-  
    dichlorid,  
(methylen-bis(tetramethylcyklopentadienyl)titanium (III)  
    2-(dimethylamino)benzyl,  
(methylen-bis(n-butylcyklopentadienyl)titanium (III)  
    2-(dimethylamino)benzyl,  
dimethylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumbenzylchlorid,  
dimethylsilyl-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl,



dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdimethyl,  
dimethylsilyl-bis(2-methylindenyl)zirkonium-1,4-difenyl-  
1,3-butadien,  
dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium (II)  
1,4-difenyl-1,3-butadien,  
dimethylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)zirkonium (II)  
1,4-difenyl-1,3-butadien,  
dimethylsilyl-bis(fluorenyl)zirkoniummethylchlorid,  
dimethylsilyl-bis(tetrahydrofluorenyl)zirkonium  
bis(trimethylsilyl),  
(isopropyliden)(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkonium-  
dibenzyl, a  
dimethylsilyl(tetramethylcyklopentadienyl)(fluorenyl)-  
zirkonium dimethyl.

Další katalyzátory, zejména katalyzátory obsahující kovy ze 4. skupiny periodického systému, budou samozřejmě pro odborníky pracující v daném oboru zřejmé.

Podle předmětného vynálezu je rovněž možno v případě potřeby použít kokatalyzátorů v kombinaci s oligomerní nebo polymerní aluminovanou sloučeninou, tri(hydrokarbyl)hliníkovou sloučeninou, di(hydrokarbyl)(hydrokarbyloxy)hliníkovou sloučeninou, di(hydrokarbyl)(dihydrokarbyl-amido)hliníkovou sloučeninou, bis(dihydrokarbyl-amido)(hydrokarbyl)hliníkovou sloučeninou, di(hydrokarbyl)amido(disilyl)hliníkovou sloučeninou, di(hydrokarbyl)amido(hydrokarbyl)(silyl)hliníkovou sloučeninou, bis(dihydrokarbylamido)(silyl)hliníkovou sloučeninou, nebo se směsí výše uvedených sloučenin, které obsahují 1 až 20 ne-vodíkových atomů v každé hydrokarbylové, hydrokarbyloxy nebo silylové skupině. Tyto hliníkové sloučeniny jsou výhodně použitelné vzhledem k jejich



přínosné schopnosti zachycovat znečišťující látky, jako je například kyslík, voda a aldehydy z polymerační směsi.

Mezi výhodné hliníkové sloučeniny je možno zařadit trialkylhliníkové sloučeniny obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, zejména takové sloučeniny, ve kterých alkylovými skupinami jsou ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, pentylová skupina, neopentylová skupina nebo isopentylová skupina, dialkyl(aryloxy)hliníkové sloučeniny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku v alkylové skupině a 6 až 18 atomů uhlíku v arylové skupině (zejména (3,5-di(t-butyl)-4-methylfenoxy)-diisobutylaluminium), methylaluminoxan, modifikovaný methylaluminoxan a diisobutylaluminoxan. Molární poměr hliníkové sloučeniny ke kovovému komplexu se ve výhodném provedení podle vynálezu pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 1000 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v poměru od 1 : 5000 do 100 : 1, podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 100 do 100 : 1.

Použitý molární poměr katalyzátoru ke kokatalyzátoru se ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu pohybuje v rozmezí od 1 : 10 do 10 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v poměru od 1 : 5 do 1 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v poměru od 1 : 1,5 do 1 : 1. V případě potřeby je možno rovněž podle předmětného vynálezu použít směsi aktivačních kokatalyzátorů.

Mezi vhodné adiční polymerizovatelné monomery je možno zařadit ethylenicky nenasycené monomery, acetylenické sloučeniny, konjugované nebo ne-konjugované dieny a polyeny. Mezi výhodné monomery je možno zahrnout olefiny, jako jsou například alfa-olefiny obsahující 2 až 20000 atomů uhlíku,

ve výhodném provedení 2 až 20 atomů uhlíku a podle nejvýhodnějšího provedení 2 až 8 atomů uhlíku, a kombinace dvou nebo více těchto alfa-olefinů. Zejména vhodnými alfa-olefiny jsou například ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-okten, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen, 1-dodecen, 1-tridecen, 1-tetradecen, 1-pentadecen nebo kombinace těchto látek, a rovněž tak oligomerní nebo polymerní reakční produkty s dlouhým řetězcem zakončené vinylovou skupinou vytvořené během polymerace, a  $\alpha$ -olefiny obsahující 10 až 30 atomů uhlíku specificky přidávané do reakční směsi za účelem výroby relativně dlouhých větví ve výsledných polymerech. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou uvedeny alfa-olefiny ethylen, propen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten a kombinace ethylenu a/nebo propenu s jedním nebo více jinými uvedenými alfa-olefiny. Mezi další výhodné monomery je možno zařadit styren, halogen-substituované nebo alkyl-substituované styreny, tetrafluorethylen, vinylcyklobuten, 1,4-hexadien, dicyklopentadien, ethylidennorbornen a 1,7-oktadien. Rovněž je možno použít směsi výše uvedených monomerů.

Obecně je možno uvést, že tuto polymerizaci je možno provést za podmínek běžně známých z dosavadního stavu techniky, které se používají k provedení Ziegler-Natta a Kaminsky-Sinn polymeračních reakcí. Podle potřeby je možno použít postupu provádění polymerační reakce v suspenzi, v roztoku, v plynové fázi nebo při vysokém tlaku, ať již vsázkovým způsobem nebo kontinuálním způsobem, nebo je možno použít jiných provozních podmínek. Jako příklad běžně známých polymeračních postupu je možno uvést postupy publikované v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 88/02009, v patentech Spojených států amerických č.

US-A-5,084,534, US-A-5,405,922, US-A-4,588,790,  
US-A-5,032,652, US-A-4,543,399, US-A-4,564,647,  
US-A-4,522,987, a další. Ve výhodném provedení se teplota  
polymerace pohybuje v rozmezí od 0 do 250 °C. Výhodný tlak  
polymerace se pohybuje od atmosférického tlaku do 3000  
atmosfér.

Mezi výhodné provozní aspekty patří provedení  
polymerace v roztoku, podle ještě výhodnějšího provedení  
provedení kontinuální polymerace v roztoku, přičemž tato  
polymerace se provádí v přítomnosti alifatického nebo  
alicyklického kapalného ředidla. Uvedeným termínem  
"kontinuální polymerace" se míní to, že přinejmenším  
produkty polymerace se kontinuálně odstraňují z reakční  
směsi, například se část reakční směsi odstraňuje  
odpařováním těkavých látek. Ve výhodném provedení podle  
vynálezu se jedna nebo více reakčních látek rovněž  
kontinuálně přidává do polymerační směsi během provádění  
polymerace. Jako příklad vhodných alifatických nebo  
alicyklických kapalných ředidel je možno uvést uhlovodíky  
s přímým nebo rozvětveným řetězcem, jako je například  
isobutan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan a směsi těchto  
látek, dále alicyklické uhlovodíky, jako je například  
cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan  
a směsi těchto látek, a dále perfluorované uhlovodíky, jako  
jsou například perfluorované alkyly obsahující 4 až 10 atomů  
uhlíku. Mezi vhodná ředidla je možno rovněž zařadit  
aromatické uhlovodíky (zejména jsou vhodné k použití  
aromatické  $\alpha$ -olefiny, jako je například styren nebo styreny  
substituované na kruhu alkylovou skupinou), včetně toluenu,  
ethylbenzenu nebo xylenů, a rovněž tak kapalných olefinů  
(které mohou sloužit jako monomery nebo komonomery), mezi  
které je možno zařadit ethylen, propylen, butadien,

cyklopenten, 1-hexen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 1,4-hexadien, 1-okten, 1-decen, styren, divinylbenzen, allylbenzen a vinyltoluen (včetně všech isomerů samotných nebo ve směsi). Rovněž jsou vhodné směsi výše uvedených látek.

Při provádění většiny polymeračních reakce se použitý molární poměr katalyzátoru a polymerizovatelných sloučenin pohybuje v rozmezí od  $10^{-12} : 1$  do  $10^{-1} : 1$ , podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od  $10^{-12} : 1$  do  $10^{-5} : 1$ .

Tyto katalytické kompozice podle předmětného vynálezu je možno použít v kombinaci s přinejmenším jedním dalším homogenním nebo heterogenním polymeračním katalyzátorem v oddělených reaktorech zapojených v sérii nebo paralelně a sloužících k případně polymerních směsí, které mají požadované vlastnosti. Jako příklad těchto procesů je možno uvést postup popsáný v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 94/00500. Konkrétnější postup je popsán v související mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce č. WO 94/17112.

Současně s kokatalyzátory podle předmětného vynálezu je možno použít činidla pro kontrolu molekulové hmotnosti. Jako příklad těchto činidel pro kontrolu molekulové hmotnosti je možno uvést vodík, trialkylhliníkové sloučeniny nebo jiná běžně známá činidla pro přenos řetězce. Výhoda plynoucí z použití kokatalyzátorů spočívá podle předmětného vynálezu zejména v jejich schopnosti (v závislosti na reakčních podmínkách) produkovat  $\alpha$ -olefinové homopolymery a kopolymery s úzkou distribucí molekulové hmotnosti se současným značným zvýšením účinnosti katalyzátoru. Výhodné polymery mají hodnotu  $M_w/M_n$  menší než 2,5, podle ještě

výhodnějšího provedení menší než 2,3. Tyto polymerní produkty s úzkou distribucí molekulové hmotnosti jsou vysoce žádané vzhledem k jejich lepším vlastnostem týkajícím se pevnosti v tahu.

Katalytické kompozice podle předmětného vynálezu je možno rovněž použít s výhodou při provádění polymerací a kopolymerací olefinů v plynové fázi. Tyto polymerace olefinů prováděné v plynové fázi, zejména homopolymerace a kopolymerace ethylenu a propylenu a kopolymerace ethylenu s vyššími alfa-olefiny, jako je například 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten jsou z dosavadního stavu techniky velmi dobře známy. Tyto procesy jsou komerčně využívány ve velkém průmyslovém měřítku pro průmyslovou výrobu vysokohustotního polyethylenu (HDPE), pro výrobu polyethylenu se střední hustotou (MDPE), pro výrobu lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) a polypropylenu.

Použitý proces prováděný v plynové fázi může být například toho typu, kdy se v polymerační reakční zóně použije mechanicky promíchávané lože nebo fluidní lože vytvořené promícháváním plynem. Ve výhodném provedení se jedná o proces, kdy se polymerační reakce provádí ve vertikálním válcovém polymeračním reaktoru obsahujícím fluidizované lože polymerních částic, které je uloženo nad perforovanou deskou, fluidizační mříží, přičemž je udržováno průtokem fluidizačního plynu.

Plyn použitý k fluidizaci lože částic obsahuje monomer nebo monomery, které jsou určeny k polymerizaci a rovněž slouží jako teplovýměnné médium k odstranění reakčního tepla z tohoto lože. Tyto horké plyny vystupují z horního konce reaktoru, obvykle se používá přechodové zony, která je někdy

rovněž označována jako zóna pro snižování rychlosti, přičemž tato oblast má širší průměr než je průměr fluidního lože, kde dochází k tomu, že jemné částice stržené plynovým proudem mají příležitost se v důsledku gravitační síly vrátit zpět do lože. Rovněž může být výhodné použít cyklonu k odstraňování ultra-jemných částic z proudu horkého plynu. Tento plyn se potom běžným způsobem recykluje do lože prostřednictvím dmyhadla nebo kompresoru a jednoho nebo více tepelných výměníků, pomocí kterých se odvede z tohoto plynu polymerační teplo.

Jedna z výhodných metod chlazení tohoto lože, kromě uvedeného chlazení prováděného za použití recyklovaného plynu, spočívá v nastřikování těkavé kapaliny do lože k vyvolání odpařovacího chladičského efektu. Touto použitou těkavou kapalinou může být v tomto případě například těkavá inertní kapalina, například nasycený uhlovodík obsahující 3 až 8 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 4 až 6 atomů uhlíku. V případech, kdy je použitým monomermem nebo komonomermem samotným těkavá kapalina, nebo kdy je možno tuto látku zkondenzovat a získá se kapalina, potom je možno tuto kapalinu vhodně využít a zavádět do lože a tím dosáhnout odpařovacího chladičského efektu. Jako příklad těchto olefinových monomerů, které je možno použít tímto způsobem, je možno uvést olefiny obsahující 3 až 8 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 3 až 6 atomů uhlíku. Tato těkavá kapalina se odpařuje v horkém fluidizovaném loži za vzniku plynu, který se mísí s fluidizačním plynem. V případě, že je touto těkavou kapalinou monomer nebo komonomer, potom podléhá do určité míry polymeraci v loži. Tato odpařená kapalina potom vystupuje z reaktoru jako část horkého recyklovaného plynu, načež vstupuje do kompresní/teplovýmenné části recyklového okruhu. Recyklovaný plyn se chladí v tepelném výměníku

a v případě, kdy je teplota na kterou se plyn chladí pod teplotou rosného bodu, potom z plynu kondenzuje kapalina. Tato kapalina se potom výhodně recykluje kontinuálním způsobem do fluidního lože. Rovněž je možno recyklovat vykondenzovanou kapalinu do lože jako kapičky kapaliny unášené proudem recyklovaného plynu, což je popisováno například v evropském patentu EP-A-89691, v patentu Spojených států amerických č. US-A-4543399, v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 94/25495 a v patentu Spojených států amerických č. US-A-5352749. Zejména výhodná metoda recyklování kapaliny do lože spočívá v oddělování kapaliny z proudu recyklovaného plynu a opětném nastříkovaní této kapaliny přímo do lože, ve výhodném provedení za použití metody, při které se generují jemné kapičky kapaliny uvnitř lože. Tento typ procesu je popsán v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 94/28032.

Tato polymerační reakce, která probíhá v plynovém fluidním loži, je katalyzována kontinuálním nebo polo-kontinuálním přidáváním katalyzátoru. Tímto katalyzátorem může být katalyzátor na nosiči, kterým může být podle potřeby anorganický nebo organický nosičový materiál. Tento katalyzátor může být rovněž podroben předpolymeračnímu zpracování, například polymerací v přítomnosti malého množství olefinového monomeru v kapalném inertním ředidle, čímž se získá katalytická kompozice obsahující částičky katalyzátoru zapouzdřené v částicích olefinového polymeru.

Požadovaný polymer se vyrábí přímo ve fluidizovaném loži katalyzovanou polymerací nebo kopolymerací monomeru nebo monomerů na fluidizovaných částicích katalyzátoru, naneseného katalyzátoru nebo předpolymeru, umístěných v

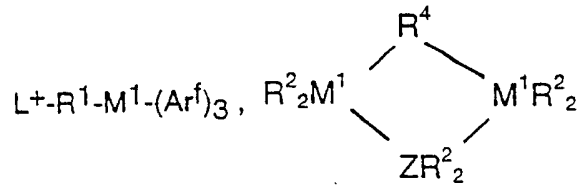
loží. Zahájení polymerační reakce se provádí v loži tvořeném předem vytvořenými polymerními částicemi, které jsou výhodně podobné vyráběnému polyolefinu, a kondicionováním lože sušením inertním plynem nebo dusíkem před zaváděním katalyzátoru, monomeru nebo monomerů a libovolného jiného plynu, jehož přítomnost je požadována v recyklovaném proudu plynu, jako je například ředící plyn, vodík jako činidlo pro přenášení řetězce, nebo inertní kondenzovatelný plyn, v případě, že se pracuje kondenzační metodou v plynové fázi. Produkovaný polymer se odvádí podle potřeby kontinuálním nebo diskontinuálním způsobem z fluidního lože, případně po zpracování katalyzátorovým jedem nebo případně peletizování.

Předpokládá se jako samozřejmé, že postup podle předmětného vynálezu je možno provozovat v nepřítomnosti libovolné složky, která nebyla konkrétně zmíněna.

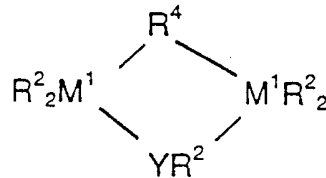
ČESKÁ REPUBLIKA  
 PATENTOVÝ ÚŘAD  
 PRAHA 2, Mládežnická 25

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zwitteriontová sloučenina obecného vzorce



nebo



ve kterých:

$L^+$  znamená protonovaný derivát prvku ze skupiny 15 periodické soustavy prvků, který dále obsahuje dva hydrokarbylové substituenty mající každý 1 až 50 atomů uhlíku, nebo pozitivně nabitý derivát prvku ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, přičemž tento prvek ze skupiny 14 je substituovaný třemi hydrokarbylovými substituenty obsahujícími každý 1 až 50 atomů uhlíku,

$R^1$  znamená dvojvaznou spojovací skupinu obsahující 1 až 40 ne-vodíkových atomů,

$R^2$  nezávisle na místě svého výskytu znamená ligandovou skupinu obsahující 1 až 50 ne-vodíkových atomů, s tou podmínkou, že v dostatečném místě svých výskytů k vyrovnání náboje v této sloučenině,  $R^2$  znamená  $L^+-R^1-$ ,

$R^4$  znamená můstkovou hydridovou nebo halogenidovou skupinu nebo dvojvaznou spojující skupinu obsahující 1 až 40

ne-vodíkových atomů,

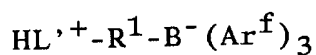
$M^1$  znamená atom boru, hliníku nebo galia,

$Ar^f$  nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená jednovaznou, fluorovanou organickou skupinu obsahující 6 až 100 ne-vodíkových atomů,

Y znamená prvek ze skupiny 15, a

Z znamená prvek ze skupiny 14.

2. Zwitteriontová sloučenina podle nároku 1, odpovídající obecnému vzorci :



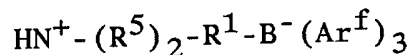
ve kterém:

$R^1$  znamená hydrokarbylenovou skupinu nebo hydrokarbylenovou skupinu substituovanou halogenem, alkokyskupinou, N,N-dihydrokarbylaminoskupinou, silylovou skupinou nebo germylovou skupinou, přičemž tento  $R^1$  obsahuje 2 až 40 atomů nepočítaje atomy vodíku,

$L'$  dihydrokarbyl-substituovanou dusíkovou nebo fosforovou skupinu obsahující 1 až 50 atomů uhlíku v každé hydrokarbylové skupině, a

$Ar^f$  nezávisle na místě svého výskytu znamená jednovaznou, fluorovanou organickou skupinu obsahující 6 až 100 atomů nepočítaje atomy vodíku.

3. Zwitteriontová sloučenina podle nároku 1, odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém:

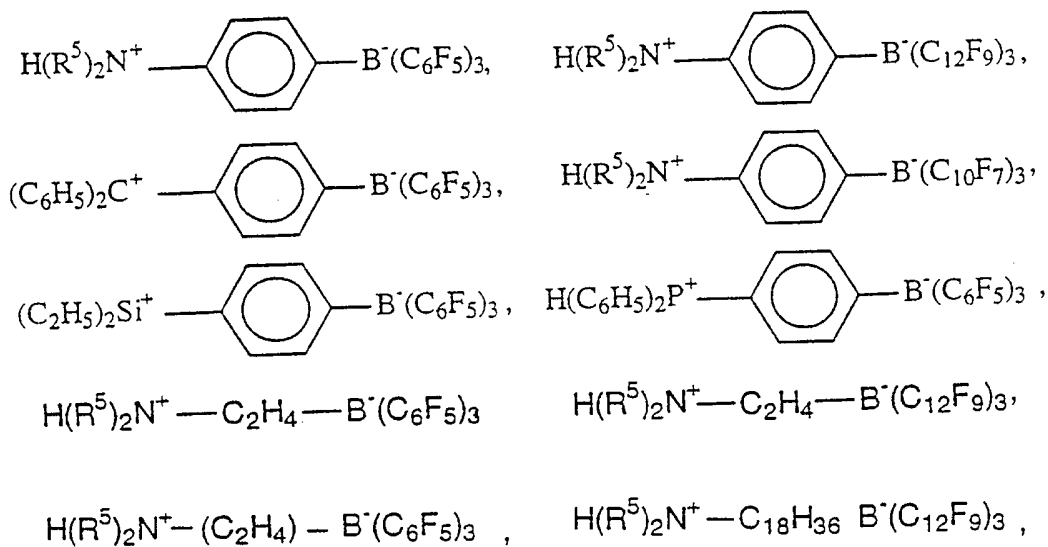
$R^1$  představuje alkylenovou skupinu obsahující 1 až 40

atomů uhlíku nebo arylenovou skupinu obsahující 6 až 40 atomů uhlíku,

$R^5$  nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 50 atomů uhlíku, a

$Ar^f$  znamená v každém jednotlivém případě perfluorfenylovou skupinu, perfluornaftylovou skupinu nebo perfluorbifenylovou skupinu.

4. Zwitteriontová sloučenina podle nároku 1, odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém :

$R^5$  znamená methylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo směs alkylových skupin obsahujících 14 až 18 atomů uhlíku.

5. Katalytický systém pro polymeraci  $\alpha$ -olefinů, vyznačující se tím, že obsahuje kombinaci komplexu kovu ze 4. skupiny periodického systému a sloučeniny podle některého

z nároků 1 až 4, nebo jejich reakční produkt.

6. Nanesený katalytický systém k provádění polymerace alfa-olefinů, vyznačující se tím, že obsahuje kombinaci komplexu kovu ze 4. skupiny periodického systému a sloučeniny podle některého z nároků 1 až 4, nebo jejich reakční produkt a nosičový materiál.

7. Způsob polymerace, vyznačující se tím, že zahrnuje kontaktování jednoho nebo více  $\alpha$ -olefinů za polymeračních podmínek s katalytickým systémem podle nároku 5 nebo 6.

8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že tímto postupem je polymerace prováděná v roztoku.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že tímto postupem je kontinuální polymerace prováděná v roztoku.

10. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že tímto postupem je polymerace prováděná v suspenzi.

11. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že tímto postupem je polymerace prováděná v plynové fázi.

Zastupuje :

Dr. Miloš Vsetečka