

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 767

(22) Přihlášeno: 19.06.1995

(30) Právo přednosti:
20.06.1994 IT 1994/MI1279

(40) Zveřejněno: 12.06.1996

(Věstník č. 6/1996)

(47) Uděleno: 18.09.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.11.2002
(Věstník č. 11/2002)

(86) PCT číslo: PCT/EP95/02372

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/035333

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 F 210/16

C 08 F 4/642

(73) Majitel patentu:

MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B. V.,
Hoofddorp, NL;

(72) Původce vynálezu:

Dall'occo Tiziano, Ferrara, IT;
Resconi Luigi, Ferrara, IT;
Balbontin Giulio, Ferrara, IT;
Albizzati Enrico, Arona, IT;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Žirovnická 5, Praha 10, 10617;

(54) Název vynálezu:

**Ethylenové kopolymery a způsob výroby
ethylenových kopolymerů**

(57) Anotace:

Ethylenový kopolymer s alespoň jedním komonomerem vybraným z a) α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je vodík nebo lineární, rozvětvený nebo cyklický zbytek, mající 1 až 20 atomů uhlíku, b) cykloolefinů, c) polyenů, s obsahem ethylenových jednotek mezi 80 a 99 % molárních, s obsahem jednotek odvozených od α -olefinových, cykloolefinových a/nebo polyenových komonomerů mezi 1 a 20 % molárními, přičemž a) při eluční frakcionaci se stoupající teplotou, analýze TREF, se eluuje alespoň 90 % hmotnostních kopolymeru v teplotním intervalu menším než 50 °C a b) $M_w/M_n > 3$, kde M_w je hmotnostní průměrná molekulová hmotnost a M_n je číselná průměrná molekulová hmotnost, obě stanoveny GPC. Součástí řešení tvoří také způsob výroby těchto kopolymerů, při němž se uskuteční polymerizační reakce ethylenu a komonomerů ze skupiny α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je vodík nebo lineární, rozvětvený nebo cyklický zbytek o 1 až 20 atomech uhlíku, cykloolefinů a/nebo polyenů za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího reakční produkt (A) směsi racemických a meso izomerů stereorigidní metallocenové sloučeniny přechodného kovu, patřícího do skupin III, IV nebo V nebo lanthanidů v periodické tabulce prvků, se dvěma cyklopentadienylovými

ligandy připojenými k sobě navzájem chemickým můstkem a (B) alespoň jednoho kokatalyzátoru schopného aktivace obou racemických forem a meso formy metallocenové sloučeniny, vybraného z alumoxanů a sloučenin schopných tvorby alkylmetallocenového kationtu.

Ethylenové kopolymery a způsob výroby ethylenových kopolymerů

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká ethylenových kopolymerů a zejména ethylenových kopolymerů s jednotnou distribucí komonomerových jednotek v polymerovém řetězci a se širokou distribucí molekulové hmotnosti. Tento vynález se také týká způsobu výroby kopolymerů na bázi ethylenu.

10

Dosavadní stav techniky

Je známo, že polyethylen může být modifikován během polymerizační reakce přidávkou malých množství α -olefinů, obecně 1-butenu, 1-hexenu nebo 1-oktenu. Takto se získají LLPDE (lineární nízkohustotní polyethylen) kopolymery, které mají krátká rozvětvení podél hlavního řetězce díky jednotkám odvozeným od α -olefinových komonomerů.

Tato rozvětvení mají ten účinek, že stupeň krystalinity a tím hustoty kopolymeru je nižší než v polyethylenovém homopolymeru. Typicky mají LLPDE kopolymery hustoty řádově 0,910 až 0,940 g/cm³. Následkem toho mají LLPDE kopolymery optimální mechanické vlastnosti, zejména pro výrobu fólií.

Snížení stupně krystalinity a hustoty kopolymerů je funkcí typu a množství inkorporovaného α -olefinu větší, čím nižší jsou výsledné stupně krystalinity a hustoty.

25

Vlastnosti kopolymeru závisí, mimo typu a množství inkorporovaného α -olefinového komonomeru, také na distribuci rozvětvení podél polymerového řetězce. Konkrétně, větší jednotnost distribuce rozvětvení má pozitivní vliv na vlastnosti kopolymerů. Ve skutečnosti se stejným typem a množstvím inkorporovaného α -olefinu, umožňuje vyšší jednotnost distribuce nižší stupeň krystalinity a hustoty.

30

LLPDE kopolymery připravené s běžnými katalyzátory typu Ziegler-Natta jsou charakterizovány špatnou jednotností distribuce kompozice a zejména přítomností následných jednotek komonomerů v polymerovém řetězci a dlouhými sekvencemi ethylenových jednotek. Pro získání kopolymerů s dostatečně nízkou hustotou a krystalinitou, je proto nezbytné použít velkých množství α -olefinového komonomeru.

35

Použití katalyzátorů na bázi metallocenových sloučenin umožnilo získat LLPDE kopolymery, mající zlepšenou jednotnost kompozice. Tyto kopolymery stejného chemického složení mají vynikající vlastnosti ve srovnání s tradičními kopolymery.

40

Kopolymery získané s metallocenovými katalyzátory však mají úzkou distribuci molekulové hmotnosti (MWD). Toto samo vede ke špatným zpracovatelským vlastnostem a toto může být nevýhodné zejména v některých aplikacích jako je použití pro fólie.

45

Za účelem překonání této nevýhody byl navržen způsob přípravy LLPDE kopolymerů, který se provádí za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího metallocenovou sloučeninu a nemetallocenovou sloučeninu titanu.

Patent US 4 791 432 popisuje, například, přípravu LLPDE za přítomnosti katalytické složky, obsahující bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid a chlorid titaničitý, na oxidu křemičitém jako nosiči.

50

Evropská patentová přihláška EP 0 439 964 popisuje přípravu LLDPE za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího metallocenovou sloučeninu a sloučeninu na bázi titanu, hořčíku a halogenu.

55

Přesto takto získané LLDPE kopolymery, považované za mající širokou distribuci molekulové hmotnosti, nemají zaručenou distribuci komonomerů v polymerovém řetězci.

- 5 Jiný navržený systém poskytuje použití katalyzátorů, obsahujících dvě různé metallocenové sloučeniny.

10 K. Heiland a W. Kaminsky v „Makromol. Chem. 193, 601 až 610 (1992)“ popisují kopolymerizační reakci ethylenu s 1-butenem za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího směs rac-ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichloridu a rac-ethylenbis(indenyl)hafniumdichloridu. Kopolymery získané s tímto katalyzátorem jsou získány s v podstatě bimodální hmotnostní distribucí. Přesto pravidelnost v distribuci komonomerů v různých polymerových řetězcích ještě neposkytuje dostatečně vysokou hladinu. Toto je způsobeno skutečností, že hodnoty kopolymerizačních parametrů r_1 a r_2 , charakteristické pro použitý zirkonocen a hafnocen, se vzájemně velmi liší, jak

15 je uvedeno na straně 607 výše zmíněné publikace.

Proto bude žádoucí získat LLPDE kopolymer, který má extrémně jednotnou distribuci komonomerových jednotek v polymerovém řetězci a současně širokou distribuci molekulové hmotnosti.

- 20 Stereorigidní metalloceny jsou obecně připravovány jako směs racemické a meso formy. Meso forma se obecně odstraní oddělením z rac/meso směsi, protože pouze chirální racemická forma je stereospecifická. Pouze málo je známo o použití meso formy v polymeraci olefinů.

25 Evropská patentová přihláška EP 0 584 609 popisuje použití určité třídy můstkových bis-indenylmetallocenů v meso formě nebo v meso/rac směsi pro přípravu ataktických polyolefinů, majících vysokou molekulovou hmotnost a úzkou distribuci molekulové hmotnosti ($M_w/M_n \leq 4$). Konkrétně byly připraveny homo- a kopolymery propylenu.

30 Evropská patentová přihláška EP 0 643 078 popisuje přípravu polymerů na bázi ethylenu, vykazujících velmi vysoké molekulové hmotnosti a úzkou distribuci molekulové hmotnosti, provedením polymerizační reakce za přítomnosti katalyzátoru na bázi metallocenu, kde metallocen je stereorigidní a je ve své meso izomerní formě.

35 Překvapivě nyní přihlašovatel objevil, že je možné připravit LLPDE kopolymery, mající jednotnou distribuci komonomerových jednotek podél polymerového řetězce a širokou distribuci molekulové hmotnosti, jakož i jiných polymerů na bázi ethylenu, při provedení polymerizační reakce za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího směs racemických a meso izomerů stereorigidní metallocenové sloučeniny.

40

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří ethylenový kopolymer s alespoň jedním komonomerem vybraným z

- 45 a) α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je vodík nebo lineární, rozvětvený nebo cyklický zbytek, mající 1 až 20 atomů uhlíku,

b) cykloolefinů,

50 c) polyenů,

s obsahem ethylenových jednotek mezi 80 a 99 % molárními, s obsahem jednotek odvozených od α -olefinových, cykloolefinových a/nebo polyenových komonomerů mezi 1 a 20 % molárními, přičemž

55

a) při eluční frakcionaci se stoupající teplotou, analýze TREF, se eluuje alespoň 90 % hmotnostních kopolymeru v teplotním intervalu menším než 50 °C a

5 b) $M_w/M_n > 3$, kde M_w je hmotnostní průměrná molekulová hmotnost a M_n je číselná průměrná molekulová hmotnost, obě stanoveny GPC.

Podstatu vynálezu tvoří rovněž způsob výroby ethylenových kopolymerů, při němž se uskuteční polymerizační reakce ethylenu a komonomerů ze skupiny α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je vodík nebo lineární, rozvětvený nebo cyklický zbytek o 1 až 20 atomech uhlíku, cyklo-
 10 olefinů a/nebo polyenů za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího reakční produkt (A) směsi racemických a meso izomerů stereorigidní metallocenové sloučeniny přechodného kovu, patřícího do skupin III, IV nebo V nebo lanthanidů v periodické tabulce prvků, se dvěma cyklo-pentadienylovými ligandy připojenými k sobě navzájem chemickým můstkem a (B) alespoň jednoho kokatalyzátoru schopného aktivace obou racemických forem a meso formy metallo-
 15 cenové sloučeniny, vybraného z alumoxanů a sloučenin schopných tvorby alkylmetallocenového kationtu.

TREF analýza, provedená jak popsal L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobeloch a I. R. Peak v J. Polymer Science: Polymer Physics Edition, sv. 20, 441 až 455 (1982), poskytuje informace
 20 o délce ethylenových sekvencí a v souvislosti s tím o distribuci komonomerových jednotek v polymerovém řetězci.

Ve skutečnosti umožňuje tato metoda frakcionovat kopolymery na základě jejich schopnosti krystalizovat a proto na bázi ethylenových sekvencí mezi dvěma rozvětveními způsobenými α -
 25 olefinovými jednotkami přítomnými v řetězci. Čím větší je jednotnost distribuce α -olefinových jednotek, tím více je omezen výsledný teplotní interval, ve kterém je polymer eluován.

Molekulové hmotnosti kopolymerů podle vynálezu jsou distribuovány v relativně širokém intervalu.

30 Indikace distribuce molekulové hmotnosti je dána poměrem M_w/M_n pro kopolymery podle vynálezu je obecně větší než 3, výhodně větší než 4 a výhodněji větší než 5.

Další informace o distribuci molekulové hmotnosti v kopolymerech podle vynálezu je získatelná z měření tavného indexu. Konkrétně hodnoty poměru tavných indexů F/E, kde hodnota pro F zahrnuje zatížení 21,6 kg, zatímco hodnota E zahrnuje zatížení 2,16 kg, se ukazují příliš vysoké. Pro MIE hodnoty asi 0,4, jsou hodnoty MIF/MIE poměru obecně vyšší než 50, výhodně vyšší než 70 a výhodněji vyšší než 100.

40 Výsledná teplota tání kopolymerů podle vynálezu, která je funkcí typu a množství komonomeru, je obecně pod 120 °C a může dosáhnout hodnot pod 100 °C.

Výsledná hustota kopolymerů podle vynálezu, která je také funkcí typu a množství komonomeru, je obecně pod 0,94 g/cm³ a může dosáhnout hodnot pod 0,90 g/cm³.

45 Podle dalšího provedení předloženého vynálezu se vynález týká ethylenového kopolymeru s 1-butenem s obsahem jednotek odvozených od 1-butenu mezi 1 a 20 % molárními, v němž

50 a) procenta hmotnosti 1-butenu (%B), stanovená ¹³C-NMR analýzou a hustota (D) kopolymeru vyhovují následujícímu vztahu

$$\%B + 285 D \leq 272$$

55 b) $M_w/M_n > 3$, kde M_w je hmotnostní průměrná molekulová hmotnost a M_n je číselná průměrná molekulová hmotnost, obě stanoveny pomocí GPC.

Kopolymery podle vynálezu jsou dále charakterizovány relativně nízkými hodnotami rozpustnosti v xylenu při 25 °C, které jsou obecně pod 10 % hmotnostních a mohou dosahovat hodnot pod 5 % hmotnostních.

5

Kopolymery podle vynálezu mají hodnoty vnitřní viskozity (I.V) obecně vyšší než 0,5 dl/g a výhodně vyšší než 1,0 dl/g. Vnitřní viskozita může dosáhnout hodnot 2,0 dl/g a vyšších.

10

Příklady α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, které mohou být použity jako komonomery v kopolymerech podle vynálezu jsou propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten, 4,6-dimethyl-1-hepten, 1-decen, 1-dodecen, 1-tetradecen, 1-hexadecen, 1-oktadecen, 1-eikosan a allylcyklohexan. Výhodně se užívají 1-buten, 1-hexen nebo 1-okten a výhodněji 1-buten.

15

Příklady cykloolefinů jsou cyklopenten, cyklohexen a norbornen.

Kopolymery mohou také obsahovat jednotky odvozené od polyenů, zejména konjugovaných nebo nekonjugovaných lineárních nebo cyklických diénů jako je například 1,4-hexadien, isopren, 1,3-butadien, 1,5-hexadien a 1,6-heptadien.

20

V případě polyenů jiných než jsou nekonjugované α,ω -olefiny, mající 6 nebo více atomů uhlíku, používají se tyto výhodně v množstvích mezi 0 a 3 % mol. jako druhý α -olefinový komonomer.

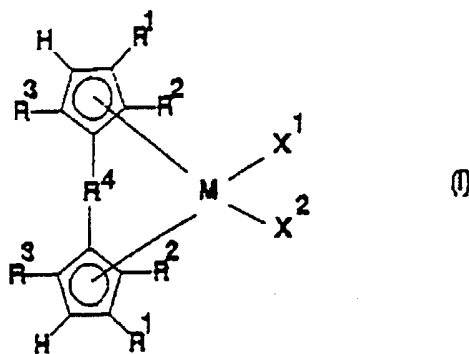
25

Polymerace ethylenu může být provedena za přítomnosti alespoň jednoho komonomeru vybraného z α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je lineární, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek, mající 1 až 20 atomů uhlíku, cykloolefinů a/nebo polyenů. V tomto způsobu je možné připravit ethylenové kopolymery, které jsou subjektem předloženého vynálezu.

30

Racemická forma a meso forma metallocenové sloučeniny jsou přítomny ve hmotnostním poměru mezi 99:1 a 1:99.

Stereorigidní sloučeniny, které mohou být použity ve způsobu podle předloženého vynálezu, jsou ty, které mají obecný vzorec I



35

kde M je kov vybraný z Ti, Zr a Hf,

substituent R^1 znamená C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a může obsahovat atomy Si nebo Ge,

40

substituenty R^2 a R^3 znamenají atom vodíku, C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge,

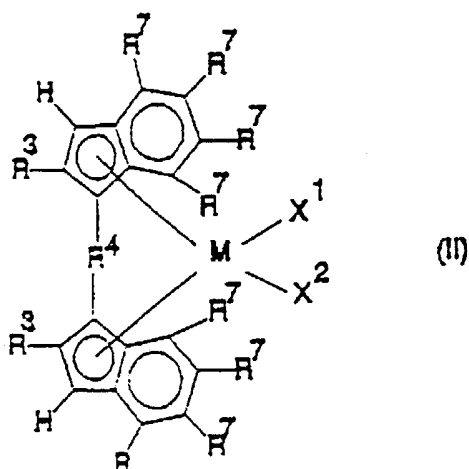
jestliže substituenty R^2 jsou odlišné od vodíku, mohou substituenty R^1 a R^2 na stejném cyklopentadienyly tvořit kruh, obsahující 5 až 20 atomů uhlíku,

- 5 R^4 je dvojjazná skupina vybraná z $(CR^5)_a$, $(SiR^5)_a$, $(GeR^5)_a$, NR^5 nebo PR^5 , kde substituenty R^5 , které mohou být stejné nebo rozdílné jsou C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a

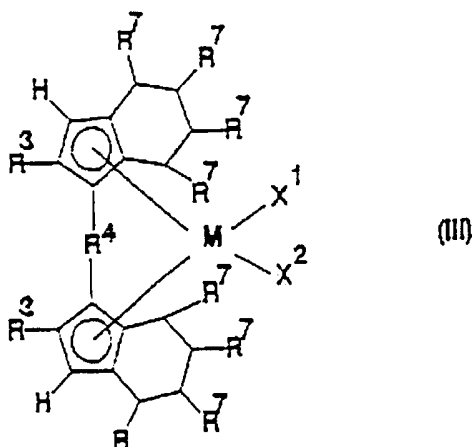
- 10 je-li R^4 $(CR^5)_a$, $(SiR^5)_a$, $(GeR^5)_a$, dva substituenty R^5 na stejném atomu uhlíku, křemíku nebo germania mohou tvořit kruh, obsahující 3 až 8 atomů,

- a je celé číslo mezi 1 a 4, výhodně 1 nebo 2, substituenty X^1 a X^2 jsou vodíkové nebo halogenové atomy, R^6 , OR^6 , SR^6 , nebo PR^6 , kde substituenty R^6 , které mohou být stejné nebo rozdílné znamenají C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge.

- 15 Jsou preferovány stereorigidní metallocenové sloučeniny, mající obecný vzorec II



a vzorce III



- 20 kde ve vzorcích II a III, M, R^3 , R^4 , X^1 a X^2 mají vše definovaný význam a substituenty R^7 jsou vodík, C1 až C10alkyl, C3 až C10cykloalkyl, C2 až C10alkenyl, C6 až C10aryl, C7 až C10alkylaryl nebo C5 až C10arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge, a dále sousední substituenty R^7 mohou tvořit kruh, mající 5 až 8 atomů uhlíku.

Zvláště vhodné jsou ty stereorigidní metallocenové sloučeniny obecného vzorce II nebo III, kde M je Zr, substituenty R^3 jsou vodíkové atomy nebo C_1 až C_2 -alkyl, substituenty R^7 jsou vodík nebo methylové skupiny, substituenty X^1 a X^2 jsou chlor nebo methylové skupiny a skupina R^4 je $(CH_2)_2$ nebo $Si(CH_3)_2$ zbytek.

5

Nelimitující příklady metallocenů vhodných pro použití ve způsobu podle předloženého vynálezu jsou:

	$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$	$C_2H_4(Ind)_2MMe_2$
10	$C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$	$C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$
	$C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$	$C_2H_4(H_4Ind)_2M(NMe_2)OMe$
	$Me_2Si(Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(Ind)_2MMe_2$
	$Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$	$Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$
	$C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$	$Me_2SiCH_4(Ind)_2MCl_2$
15	$C_2H_4(2-MeInd)_2MCl_2$	$C_2H_4(4,7-Me_2Ind)_2MCl_2$
	$C_2H_2(5,6-Me_2Ind)_2MCl_2$	$C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$
	$C_2H_4(2-MeH_4Ind)_2MCl_2$	$C_2H_4(4,7-Me_2H_4Ind)_2MCl_2$
	$C_2H_4(2,4,7-Me_3H_4Ind)_2MCl_2$	$C_2H_4(Benz[e]Ind)_2MCl_2$
	$C_2H_4(2-Me-Benz[e]Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$
20	$Me_2Si(4,7-Me_2Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(5,6-Me_2Ind)_2MCl_2$
	$Me_2Si(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2-MeH_4Ind)_2MCl_2$
	$Me_2Si(4,7-Me_2H_4Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2,4,7-Me_3H_4Ind)_2MCl_2$
	$Me_2Si(Benz[e]Ind)_2MCl_2$	$Me_2Si(2-Me-Benz[e]Ind)_2MCl_2$

25 kde Me = methyl, Cp = cyklopentadienyl, Ind = indenyl, Ph = fenyl, H_4Ind = 4,5,6,7-tetrahydroindenyl a M je Ti, Zr nebo Hf, výhodně Zr.

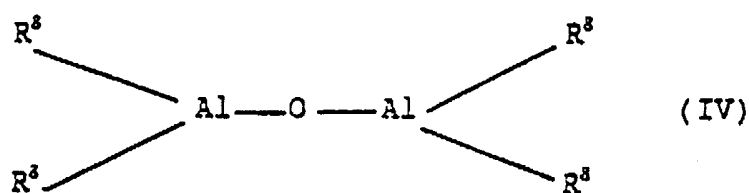
Zvláště preferovaná metallocenová sloučenina pro použití ve způsobu podle předloženého vynálezu je ethylen-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid.

30

Molární poměr mezi hliníkem alumoxanu a kovem metallocenové sloučeniny je obecně mezi asi 5:1 a asi 10 000:1, a výhodně mezi asi 20:1 a asi 5000:1.

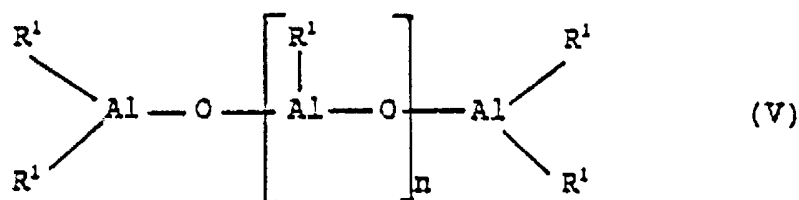
35

Alumoxany, které mohou být použity ve způsobu podle vynálezu jsou, například ty, které jsou lineární, rozvětvené nebo cyklické a obsahují alespoň jednu skupinu typu IV

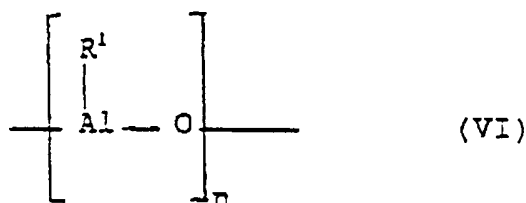


kde substituenty R^8 , které mohou být stejné nebo rozdílné jsou R^1 nebo skupina $-O-Al-(R^8)_2$ a je-li to vhodné, některé R^8 mohou být atomy halogenu.

40 Zejména mohou být použity alumoxany obecného vzorce V



kde n je 0 nebo celé číslo mezi 1 a 40, v případě lineárních sloučenin, nebo alumoxany obecného vzorce VI



5 kde n je celé číslo mezi 2 a 40, v případě cyklických sloučenin.

Zvláště vhodné pro použití podle předloženého vynálezu jsou ty alumoxany, kde skupiny R^1 jsou methylskupiny, takzvané methylalumoxany (MAO). Tyto mohou být získány reakcí trimethylaluminia (TMA) s vodou.

10

Neomezující příklady sloučenin pro tvorbu alkylmetallocenového kationtu jsou sloučeniny vzorce Y^+Z^- , kde Y^+ je Brönstedova kyselina schopná donace protonu a ireverzibilně reagující se substituentem X^1 nebo X^2 sloučeniny vzorce I, a Z^- je kompatibilní anion, který nekoordinuje a který je schopen stabilizace aktivních katalytických druhů vzniklých z reakce dvou sloučenin a který je dostatečně labilní pro nahrazení olefinickým substrátem. Výhodně obsahuje anion Z^- jeden nebo více atomů boru. Výhodněji je anion Z^- anion vzorce $\text{BAr}_4^{(-)}$, kde substituenty, které mohou být stejné nebo rozdílné jsou arylové zbytky jako je fenyl, pentafluorfenyl nebo bis(trifluormethyl)fenyl. Tetrakis(pentafluorfenyl)borát je zvláště preferován. Nicméně, sloučeniny vzorce BAR_3 mohou být výhodně použity. Sloučeniny tohoto typu jsou popsány, například, v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 92/00333, jejíž obsah je zde zahrnut jako odkaz.

15

20

Katalyzátory, které mohou být použity ve způsobu podle vynálezu mohou dále obsahovat jednu nebo více metalorganických sloučenin hliníku vzorce AlR^9_3 nebo Al_2R^9_6 , kde substituenty R^9 , které mohou být stejné nebo rozdílné jsou definovány jako substituenty R^1 nebo jsou vodík nebo atomy halogenu.

25

Neomezující příklady aluminiových sloučenin vzorce AlR^9_3 nebo Al_2R^9_6 jsou:

30

$\text{Al}(\text{Me})_3$, $\text{Al}(\text{Et})_3$, $\text{AlH}(\text{Et})_2$, $\text{Al}(\text{iBu})_3$, $\text{AlH}(\text{iBu})_2$, $\text{Al}(\text{iEs})_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{iBu}$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{Et}$, $\text{AlMe}(\text{Et})_2$, $\text{AlMe}(\text{iBu})_2$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{iBu}$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$, AlEtCl_2 a $\text{Al}_2(\text{Et})_3\text{Cl}_3$,

35

kde Me = methyl, Et = ethyl, iBu = isobutyl a iEs = isohexyl. Preferovány jsou trimethylaluminium (TMA) a triisobutylaluminium (TIBAL).

Katalyzátory použité ve způsobu podle předloženého vynálezu mohou výhodně být použity na inertních nosičích. Tyto se získají uložením metallocenové sloučeniny nebo produktu její reakce s ko-katalyzátorem nebo kokatalyzátorem a následně metallocenovou sloučeninou na inertních

nosičích jako je například, oxid křemičitý, oxid hlinitý, kopolymery styren/divinylbenzen nebo polyethylen.

- 5 Zvláště vhodnou třídou inertních nosičů, které mohou být použity ve způsobu podle předloženého vynálezu jsou porézní organické nosiče, které jsou funkcionalizovány skupinami s aktivními atomy vodíku. Zvláště jsou preferovány ty, kde organický nosič je částečně zesíťovaný styrenový polymer.

- 10 Takto získaná pevná sloučenina, v kombinaci s dalším přídavkem alkylaluminiové sloučeniny, buď jako takové, nebo předem zreagované s vodou, mohou být také použity v polymeraci v plynné fázi.

- 15 Způsob polymerace ethyleny podle předloženého vynálezu může být prováděn nejen v plynné fázi, ale také v kapalně fázi, za přítomnosti inertního aromatického uhlovodíkového rozpouštědla jako je například, toluen nebo výhodně v alifatickém rozpouštědle jako je například propan nebo n-hexan.

- 20 Teplota polymerace je obecně mezi 0 °C a 200 °C, výhodně mezi 20 °C a 100 °C a výhodněji mezi 30 °C a 80 °C.

- Výtěžky polymerace závisí na čistotě metallocenové složky katalyzátoru. Metallocenové sloučeniny získané způsobem podle vynálezu mohou tak být použity jako takové nebo být podrobeny čištění.

- 25 Složky katalyzátoru se uvedou do vzájemného kontaktu před polymerací. Doba kontaktu je obecně mezi 1 a 60 minutami, výhodně mezi 5 a 20 minutami.

Dále uvedené příklady jsou pouze ilustrativní a vynález nijak neomezuje.

30

Přehled obrázků na výkresech

- Obr. 1 představuje výsledek TREF analýzy kopolymeru ethylen/1-buten kopolymeru podle vynálezu.

35

- Obr. 2 představuje výsledek TREF analýzy kopolymeru ethylen/1-buten kopolymeru připraveného podle K. Heilanda a W. Kaminskyho ve výše citovaném článku.

40

- Obr. 3 představuje výsledek TREF analýzy kopolymeru ethylen/1-hexen podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Charakteristiky

45

Přítomnost funkčních skupin na nosičích je potvrzena IR analýzou. Kvantitativní stanovení funkčních skupin, obsahujících atomy vodíku se provádí plynově-objemovým měřením po reakci s triethylalumiinem.

50

Porozita a specifické povrchy byly stanoveny dusíkovou adsorpcí BET metodou za použití SORPTOMATIC 1900 zařízení od Carlo Erba, a merkurickou porozimetrií za použití Porosimeter 2000 od Carlo Erba.

55

Vnitřní viskozita (IV) se měří v tetralinu při 135 °C.

Tavný index (MI) se měří za následujících podmínek:

- podmínka E (I_2 :ASTM D–1238) při 190 °C se zatížením 2,16 kg;
- 5 – podmínka F (I_{21} :ASTM D–1238) při se zatížením 21,6 kg; poměr toku taveniny (MFR) je roven poměru F/E.

Obsah komonomerových jednotek v kopolymerech je stanoven ^{13}C –NMR analýzou provedenou za pomoci Bruker 200 Hz zařízení za použití $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ jako rozpouštědla, při teplotě 110 °C.

- 10 Poměr meso k racemické formě pro metallocenovou sloučeninu byl stanoven ^1H –NMR spektra provedeným v CDCl_3 při 25 °C a za použití referenčního signálu CDCl_3 při 7,25 ppm. Pík meso formy je 2,54 ppm a pík racemické formy je 2,72 ppm. Z poměru ploch získaných z píků se získá poměr meso/racemická forma.

- 15 Absolutní hustota se stanoví ponořením vzorku extrudovaného kopolymeru do sloupce s hustotním gradientem podle ASTM D–1505 metody.

Zjevná sypná hustota (ABD) byla stanovena metodou podle DIN 53194.

- 20 Měření diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC) byla provedena na DSC–7 zařízení od Perkin Elmer Co. Ltd. následujícím postupem. Asi 10 mg vzorku se zahřívá na 180 °C při skanovací rychlosti rovné 10 °C/minutu; vzorek se udržuje po 5 minut na 180 °C a pak se ochladí skanovací rychlostí rovnou 10 °C/minutu. Druhé skanování se pak provede stejně jako při prvním postupu.
- 25 Uváděné hodnoty byly získány ve druhém skanování.

- 30 Rozpustnost v xylenu při 25 °C byla stanovena podle následujících postupů. Asi 2,5 g polymeru a 250 ml xylenu se umístí do baňky opatřené chladičem a zpětným chladičem a udržuje se pod atmosférou dusíku. Zahřívá se na 135 °C za míchání asi 60 minut. Nechá se za míchání vychladnout, odfiltruje se a po odpaření rozpouštědla z filtrátu do konstantní hmotnosti, se získá hmotnost rozpustného materiálu.

- 35 TREF analýzy se provedou za použití zařízení opatřeného dvěma kolonami z nerezové oceli, majícími vnitřní rozměry 800 x 26 mm, které jsou spojeny k sobě U-spojem a naplněny ložem tvořeným malými silanizovanými kuličkami. Vzorek se rozpustí v o-xylenu (stabilizovaný 0,03 % hmotn. antioxidantu Irganox 1010) v koncentraci 7,5 mg/ml při teplotě 140 °C. Získaný roztok se vloží do kolony udržované při 125 °C a pak se následujícím postupem chladí: 125 až 90 °C během 30 minut, 90 až 10 °C po 14 hodin. Po ochlazení se provede kontinuální eluce o-xylenem rychlostí 10 ml/minutu, frakce se odebírají každých 20 minut. Během eluce se teplota kolony pomalu zvyšuje z 10 °C na 103 °C rychlostí 0,15 °C/minutu a pak ze 103 °C na 125 °C rychlostí 2,2 °C/minutu.
- 40

Příprava nosičů

- 45 Polystyrenová pryskyřice

Vodný roztok, obsahující:

- 50
- 1 l destilované vody,
 - 400 ml 5 % hmotn. roztoku ROAGIT SVM (Rohm) ve vodě,
 - 55,5 g PROLIT C10 (Caffaro) a
 - 1 l g chloridu sodného

se zavede v atmosféře dusíku do skleněného reaktoru o 30 l kapacitě, opatřeného teploměrem, zpětným chladičem, míchací tyčinkou a systémem termokontroly. Míchá se (350 ot./min) další 1 hodinu při teplotě místnosti a potom se zavede organický roztok, obsahující

- 5 – 5,55 l n-oktanu,
- 1,85 l toluenu,
- 1,55 l styrenu,
- 2,55 l 63 % divinylbenzenu v ethylvinylbenzenu a
- 74 g 75 % dibenzoylperoxidu ve vodě.

10 Teplota reaktoru se upraví na 80 °C během 1 hodiny a pak se udržuje 8 hodin a vátí na teplotu místnosti. Získaný produkt se podrobí opakovanému promývání destilovanou vodou, extrahuje se methanolem při 50 °C a potom se suší při 100 °C za zbytkového tlaku 133 Pa. Získá se 2,7 kg produktu mikrosféroidní morfologie, majícího následující charakteristiky:

15 specifický povrch: 370 m²/g (BET), 126 m²/g (Hg),

porozita: 1,74 ml/g (BET), 1,92 ml/g (Hg),

20 průměrný radius porů: 9,4 nm (BET), 30,5 nm (Hg),

distribuce velikosti částic (PSD):

	0,8 % > 300	μm;
25	2,2 % 300 až 250	μm;
	7,0 % 250 až 180	μm;
	10,5 % 180 až 150	μm;
	73,2 % 150 až 106	μm;
	5,5 % 106 až 75	μm;
30	0,8 % > 75	μm;

Příprava funkcionalizovaného nosiče (A1)

(a) Acylace

35 300 ml sirouhlíku a 30 g polystyrenové pryskyřice se zavede pod atmosférou dusíku do skleněného reaktoru o kapacitě 750 ml opatřeného teploměrem, zpětným chladičem, tyčkovým míchadlem a systémem termokontroly. Po ustavení konstantní teploty 12 °C, se přidá 32 ml předem namletého AlCl₃ a pak během 1 hodiny 32 ml čerstvě destilovaného CH₃COCl. Teplota

40 stoupne na 25 °C a udržuje se 6 hodin za míchání. Směs se pak přenesse za stálého míchání do 3litrové nádoby, obsahující směs asi 1 kg drceného ledu a 300 ml HCl (37%) a míchá se dalších 30 minut. Pryskyřice získaná po filtraci se podrobí opakovanému promývání destilovanou vodou a pak acetonem a nakonec methanolem. Po sušení se získá 34 g produktu sféroidní morfologie. IR spektrum vykazuje pás centrováný při 1685 cm⁻¹, přiřaditelný karbonylu.

45 (b) Redukce

15,2 g acetylované pryskyřice získané pod (a), 100 ml dioxanu, 100 destilované vody a 15 g NaBH₄ se vloží do skleněného reaktoru o kapacitě 500 ml opatřeného teploměrem, zpětným

50 chladičem a tyčkovým míchadlem.

Směs se kontinuálně míchá 50 hodin při teplotě 25 °C a potom se přidají další 4 g NaBH₄, v míchání se pokračuje dalších 70 hodin. Pryskyřice získaná po filtraci se opakovaně promývá destilovanou vodou, potom acetonem a nakonec methanolem. Po sušení se získá 13,4 g produktu

55 sféroidní morfologie. IR spektrum ukazuje širší pás centrováný při 3440 cm⁻¹, přiřaditelný

hydroxyly, zatímco karbonylový pruh při 1685 cm^{-1} byl snížen ve srovnání s píkem pryskyřice získané pod(a). Obsah hydroxylové skupiny, stanovený plynově-objemovou titrací triethylalumi-
 niem, byl stanoven 3,3 mekv. na gram pryskyřice.

5 Příprava funkcionalizovaného nosiče (A2)

(a) Acylace

4300 ml methylenchloridu a 225 g polystyrenové pryskyřice bylo zavedeno do reaktoru
 o kapacitě 6 litrů, opatřeného mechanickým míchadlem a termostatovým systémem. Směs se
 ochladí na $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a rychle se přidá 580 g (předem namletého) AlCl_3 . Při udržování vnitřní teploty
 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ se během 1 hodiny přikape 230 ml acetylchloridu. Reakční směs se kontinuálně míchá při
 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dalších 24 hodin. Reakční směs se opatrně nalije do suspenze, obsahující 2160 ml
 destilované vody, 2160 g ledu a 2160 ml 37% HCl roztoku. Po ukončení přidávání se v míchání
 pokračuje dalších 30 minut a pevný zbytek se pak odfiltruje a opakovaně se promyje destilova-
 nou vodou a potom acetonem a následně methanolem. Získaný produkt se suší při $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, získá se
 260 g produktu. IR spektrum ukazuje pás centrováný při 1680 cm^{-1} , patřící karbonylové skupině.

(b) Redukce

1060 ml methanolu a 260 g acylované pryskyřice získané pod (a) se zavede do 3 litrové nádoby
 opatřené mechanickým míchadlem, teploměrem a termostatovým systémem. Při udržování
 teploty suspenze pod $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ se během 2 hodin přidá roztok, obsahující 138 g NaBH_4 , 170 ml
 NaOH (20%) a 1060 ml destilované vody. Směs se nechá reagovat 48 hodin při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pak se
 pomalu přidá 200 ml acetonu za účelem rozložení přebytku NaBH_4 . Pryskyřice se odfiltruje a pak
 se opakovaně promyje – v tomto pořadí – destilovanou vodou, acetonem, methanolem a aceto-
 nem. Produkt se suší ve vakuu při $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 hodin. Získá se 234 g produktu. IR analýza ukazuje
 širší pruh centrováný při 3440 cm^{-1} , zatímco karbonylový pás při 1680 zmizel. Obsah hydroxy-
 skupiny byl stanoven plynově-objemovou titrací s triethyl-A, a bylo nalezeno 1,0 mekv. na gram
 pryskyřice. Částice sférického tvaru vykazovaly rozměr $150\text{ }\mu\text{m}$ s následujícími charakteristikami
 specifického povrchu a porozity: $327\text{ m}^2/\text{g}$ a $0,7\text{ ml/g}$ se středním průměrem $4,3\text{ nm}$ (Sorpomatic
 1900 BET porosimeter) a $144\text{ m}^2/\text{g}$ a $1,53\text{ ml/g}$ s póry $21,2\text{ nm}$ (Hg).

Příprava katalytických složek

rac/meso-ethylen-bis (4,7-dimethyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

(a) Příprava 4,7-dimethylindenu

Syntéza se provádí podle metody popsané v „Organometallics, 1990, 9, 3098“ (54% výtěžek na
 p-xylen).

(b) Příprava 1,2-bis(4,7-dimethyl-3-indenyl)ethanu

38,2 g (265 mmol) 4,7-dimethylindenu se rozpustí ve 350 ml tetrahydrofuranu a teplota roztoku
 se upraví na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 165 ml n-butyllithia (1,6M v hexanu, 264 mmol) se pak přidá po kapkách
 během 2,5 hodiny. Po ohřátí na teplotu místnosti a 4 hodinách míchání se získá červeno-
 purpurový roztok 4,7-dimethylindenyllithia. Tento roztok se ochladí na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zpracuje se po
 kapkách během 35 minut se 25,4 g 1,2-dibromethanu (135 ml) v 15 ml tetrahydrofuranu. Po
 ohřátí na teplotu místnosti se získá čirý roztok, ke kterému se přidá voda. Organická fáze se
 ochladí a suší nad síranem sodným. Roztok se pak odpaří ve vakuu, získá se tak 20 g produktu
 (48% výtěžek).

(c) Příprava rac/meso-ethylen-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumchloridu (B1)

Suspenze 10 mg 1,2-bis(4,7-dimethylindenyl)ethanu (31,8 mmol) v 80 ml tetrahydrofuranu se přidá pomocí kanyly k roztoku 2,82 g KH (70,3 mmol) ve 160 ml tetrahydrofuranu za trvalého
 5 míchání. Poté, co ustane vývoj vodíku, se výsledný hnědý roztok oddělí od přebytku KH. Tento roztok a roztok 12 g $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ (31,8 mmol) ve 250 ml tetrahydrofuranu se přikape během 3 hodin pomocí kanyly do baňky, obsahující 50 ml rychle míchaného tetrahydrofuranu. Vytvoří se sraženina a žlutý roztok. Po odstranění rozpouštědla ve vakuu se žlutooranžový zbytek (směs racemátu a meso izomerů v poměru 2,33:1 podle $^1\text{H-NMR}$ analýzy) se podrobí extrakci pomocí
 10 $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ do úplného rozpuštění. Žlutá pevná látka (1,7 g) se jeví být jediným stereoisomerem, a to meso (11,3 % výtěžek). Po odpaření CH_2Cl_2 z oranžového roztoku, získá se 4,9 g žlutooranžové pevné látky, odpovídající směsi 93,7 % racemického izomeru a 6,3 % meso izomeru, stanoveno podle $^1\text{H-NMR}$ analýzy.

15 (d) Příprava rac/meso-ethylen-(bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumdichloridu (B2)

Postupuje se podle (c), ale v extrakci CH_2Cl_2 se pokračuje až do získání 5,1 g žlutooranžové pevné látky, odpovídající směsi 90,6 % racemického izomeru a 9,4 % meso izomeru, stanoveno pomocí $^1\text{H-NMR}$ analýzy.

20

(e) Příprava rac-ethylen-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumchloridu (B3)

1,0 g pevného produktu získaného pod (c) se podrobí rekrystalizaci z toluenu při -20°C . Oddělí se 0,3 g krystalů oranžové barvy, které byly podle $^1\text{H-NMR}$ analýzy složeny z rac-ethylen-bis-
 25 (4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumchloridu.

Ethylen-bis(indenyl)hafnium/zirkonium-dichlorid

(a) Příprava 1,2-bisindenylethanu

30

Postupuje se podle přípravy popsané J. Ewenem v J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 6544.

50,8 g indenu (437 mmol) se rozpustí pod inertní atmosférou v 500 ml tetrahydrofuranu ve 2-hrdlé 2 l baňce a ochladí se na -78°C . Pomalu (1 hodina) se přikape 175 ml n-butyllithia (2,5M
 35 v hexanu, 437,5 mmol). Směs se opět nechá ohřát na teplotu místnosti a míchá se další 4 hodiny. Ochladí se na -78°C a 40,42 g 1,2-dibromethanu (215 mmol) se rozpustí ve 100 ml tetrahydrofuranu a přikape se během 20 minut. Po ukončení přidávání se teplota upraví na 50°C , v míchání se pokračuje 12 hodin a směs se pak ochladí na teplotu místnosti a přidá se 20 ml vody. Organická fáze se suší a zbytek se extrahuje pentanem. Odpařením ve vakuu se získá 28,65 g
 40 produktu (výtěžek = 51,6 %).

(d) Příprava ethylen-bis(1-indenyl)hafniumdichloridu/ethylen-bis(indenyl)-zirkoniumchloridu (B1)

45 7,13 g (27,8 mmol) 1,2-bisindenylethanu a 50 ml bezvodého tetrahydrofuranu se umístí do dvouhrdlé 250 ml baňky. Žlutý roztok se ochladí na -78°C a přidá se 34,5 ml n-butyllithia (1,6M v hexanu, 55,2 mmol). Získá se rezavohnědý roztok, který se zahřívá pod refluxem jednu minutu a pak se nechá vychladnout na teplotu místnosti.

50 8,84 g bezvodého HCl (Strem product, 2,7% Zr) (27,6 mmol) se umístí do čtyřhrdlé baňky opatřené chladičem a rozpustí se při teplotě -180°C v 70 ml tetrahydrofuranu. Roztok se pak zahřívá pod refluxem 30 minut, získá se hnědofialová suspenze, která se nechá za intenzivního míchání vychladnout na teplotu místnosti.

Potom se během asi 2 minut přidá roztok lithiové soli bix-indenylethanu a v míchání se pokračuje 2 hodiny 30 minut. Získaný roztok se zbarví hnědožlutě. Probubláváním plynným HCl se získá žlutooranžová suspenze. Rozpouštědlo se odstraní ve vakuu, přidá se 100 ml ethyletheru a směs se ponechá přes noc při 0 °C. Zbytek se z etherického roztoku odfiltruje a extrahuje se 3krát 100 ml methylenchloridu.

Roztok se zahustí na 30 ml, čímž se vyloučí žluté mikrokristaly, které se odfiltrují.

Získá se tak 1,15 g produktu, který podle $^1\text{H-NMR}$ analýzy tvoří 96 % ethylen-bis(indenyl)-hafniumdichloridu a 4 % ethylen-bis(indenyl)zirkoniumdichloridu.

Methylalumoxan (Mao)

Komerční produkt (Schering, nyní Witco, MW 1400) byl použit ve 30 % hmotn. roztoku v toluenu. Po odstranění těkavých podílů ve vakuu byl polokrystalický materiál rozlámán za získání bílého prášku, který byl dále zpracováván ve vakuu (13,3 Pa) 4 hodiny při teplotě 40 °C.

Triisobutylaluminium (tibal)

Komerční produkt (Schering, nyní Witco) byl použit ve 20 % hmotn. obj. roztoku v hexanu.

Polymerizace

Všechny operace pro přípravu katalyzátorů byly provedeny v atmosféře bezvodého dusíku.

Příklad 1

(a) Příprava katalyzátoru na nosiči

100 ml bezvodého toluenu a 5,2 g nosiče (A1) se zavede do skleněného reaktoru o 350 ml kapacitě, opatřeného teploměrem, zpětným chladičem, míchací tyčinkou a termokontrolním systémem. Během 40 minut se za nepřetržitého míchání při konstantní teplotě -5 °C přidá 30 ml 1M toluenového roztoku MAO (157 mg Al/g na nosiči). Reakce se nechá probíhat 1 hodinu při teplotě -5 °C, potom 1 hodinu při teplotě 0 °C 1 hodinu a pak 4 hodiny při 80 °C. Po ochlazení na 25 °C se pevný zbytek odfiltruje a promyje 100 ml toluenu a redisperguje ve 100 ml toluenu. Ochladí se na 0 °C a během 55 minut se přidá 50ml toluenového roztoku, obsahujícího 224,2 mg směsi rac/meso-ethylen-bis(4,7-dimethyl-indenyl)zirkonium-dichloridu (B1) (8,3 mg Zr/g na nosiči). Teplota se upraví na 30 °C a směs se míchá další 2 hodiny. Získá se suspenze narezlé barvy, která se nechá usadit. Získá se sraženina a bezbarvá kapalina, která se vyleje. Sraženina se opakovaně promývá bezvodým toluenem a pak se suší ve vakuu. Získá se 7,0 g produktu mikrosféroidní morfologie, majícího hmotnostně následující složení: 9,6 % Al, 0,7 % Cl, 0,44 % Zr.

(b) Polymerizace

Ocelový autokláv 2,5 litrové kapacity, opatřený magnetickou míchací tyčinkou, manometrem, teplotním indikátorem, systémem pro plnění katalyzátorem, potrubím pro přívod monomeru a termostatovaným pláštěm se vyčistí promytím propanem při 70 °C. Při okolní teplotě se zavede 5 mmol TIBAL v 5 ml hexanu, 1260 ml propanu a množství ethylenu, 1-butenu a vodíku, uvedená v tabulce 1 a reaktor se zahřívá na 45 °C.

Suspenze katalyzátoru se připraví ve zkušební trubici Schlenkova typu opatřené na dně vypouštěcím kohoutem. Postupně se při teplotě 25 °C zavede 5 mmol TIBAL v 5 ml hexanu a pak 92 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a).

Činidla se ponechají v kontaktu 5 minut a suspenze se pak zavede do autoklávu přetlakem ethylenu.

- 5 Teplota se upraví na 50 °C a udržuje se konstantní během polymerace. Celkový tlak se udržuje konstantní napájením směsí ethylen/butadien v molárním poměru rovném 18. Polymerace se ukončí zavedením 0,6 l (STP) CO do autoklávu po ochlazení na 30 °C.

Reaktor se nechá pomalu odplynit a získaný polymer se suší při 60 °C ve vakuu.

- 10 Podmínky polymerace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco údaje, týkající se polymeru, jsou uvedeny v tabulce 2.

15 Příklad 2

(a) Příprava katalyzátoru na nosiči

- 20 100 ml bezvodého toluenu a 30,2 g nosiče (A2) se zavede do skleněného reaktoru o 750 ml kapacitě, opatřeného teploměrem, zpětným chladičem, míchací tyčinkou a termokontrolním systémem.

- 25 Suspenze se termostatem udržuje na -10 °C a během 70 minut se přidá 200 ml roztoku 0,9M MAO (160 mg Al/g nosiče). Směs se udržuje 60 minut na -10 °C, 60 minut na 0 °C, 60 minut na 30 °C a 240 minut na 80 °C. Suspenze se zfiltruje při 50 °C a dvakrát promyje 200 ml bezvodého toluenu a nakonec suší ve vakuu. Získá se 66,8 g sféroidních částic, obsahujících 7,5 % hmotn. Al a 27,03 % hmotn. rozpouštědla.

- 30 100 ml bezvodého toluenu a 4,9 g získaných sféroidních částic se zavede do opláštěvaného reaktoru o kapacitě 350 ml opatřeného míchací tyčkou, teploměrem, zpětným chladičem a systémem termokontroly.

- 35 Suspenze se ochladí na 0 °C a během 30 minut se přidá 30 ml roztoku toluenu, obsahujícího 0,1 g směsi ras/meso-ethylen-bis(4,7-dimethyl-indenyl)zirkonium-dichloridu (B1) (6,1 mg Zr/g nosiče).

- 40 Suspenze červenooranžové barvy se míchá další tři hodiny při 30 °C. Po dekantaci od pevné látky se kapalina filtruje a zbytek se dvakrát promyje 100 ml hexanu a pak se suší nakonec ve vakuu při 25 °C. Získá se 3,6 g produktu mikrosféroidní morfologie, mající následující složení hmotn.: 8,7 % Al, 0,98 % Cl, 0,36 % Zr.

(b) Polymerizace

- 45 Postupuje se podle způsobu popsaného pod (b) v příkladu 1 za použití 105 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a).

Podmínky polymerace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco údaje, týkající se polymeru jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 3

(a) Příprava katalyzátoru na nosiči

- 5 Postup popsáný pod (a) v příkladu 2 byl opakován, ale bylo použito 9,6 mg Zr/g na nosiči. 3,3 g produktu mikrosferoidální morfologie, majícího následující složení hmotn.: 8,6 % Al, 1,05 % Cl, 0,44 % Zr.

(b) Polymerizace

10

Postupuje se způsobem popsáným pod (b) v příkladu 1 za použití 106 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (c).

- 15 Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2. Výsledek TREF analýzy je znázorněn na obr. 1.

Příklad 4

- 20 (a) Příprava katalyzátoru na nosiči

- Postup popsáný pod (a) v příkladu 2 byl opakován, ale bylo použito směsi ras/meso-ethylen-bis-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkonium-dichloridu (B2) (7,7 mg Zr/g na nosiči) místo směsi (B1). Získá se 5,4 g produktu mikrosferoidální morfologie, majícího následující složení hmotn.: 8,1 % Al, 1,09 % Cl, 0,44 % Zr.
- 25

(b) Polymerizace

- 30 Postupuje se způsobem popsáným pod (b) v příkladu 1 za použití 267 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a).

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

35

Příklad 5

- Postup popsáný pod (b) v příkladu 1 byl opakován, ale za nepřítomnosti TIBAL a za použití MAO (4,2 mmol Al) a 0,5 mg směsi (B1) pro přípravu katalyzátoru.
- 40

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

- 45 Příklad 6

Postup popsáný z předchozího příkladu byl opakován, ale za použití MAO (4,2 mmol Al) a přídavku 5 mmol TIBAL do autoklávu.

- 50 Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

Příklad 7–8 (srovnávací)

Postup popsáný v příkladu 5 byl opakován, ale za nepřítomnosti MAO a za použití 2,1 mmol TIBAL a 1,0 mg metallocenu (B3) pro přípravu katalyzátoru. Do autoklávu se přidá 1,05 ml vody.

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

10

Příklad 9 (srovnávací)

Postup popsáný v příkladu 5 byl opakován, ale za použití 4,7 mmol MAO místo směsi (B1), 1,0 mg směsi, obsahující 96 % ethylen-bis(indenyl)hafnium-dichloridu a 4 % ethylen-bis(indenyl)zirkonium-dichloridu.

15

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2. Výsledek TREF analýzy je uveden na obr. 2.

20

Příklad 10

Postup popsáný pod (b) v příkladu 1 byl opakován, ale za provedení polymerizační reakce při teplotě 70 °C, za použití 0,95 l bezvodého hexanu místo propanu a 42 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a) v příkladu 3.

25

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

30

Příklad 11

Postup popsáný v předchozím příkladu byl opakován, ale za provedení polymerizační reakce při teplotě 80 °C a použití 16,4 mg katalyzátoru na nosiči.

35

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

40

Příklad 12

(a) Příprava katalyzátoru na nosiči

Postupuje se postupem popsáným pod (a) v příkladu 2, ale za použití směsi rac/meso-ethylen-bis(4,7-dimethyl-indenyl)zirkonium-dichloridu (B2) (7,8 mg Zr/g na nosiči) místo směsi (B1). Získá se 5,4 g produktu mikrosféroidní morfologie, majícího následující složení hmotn.: 8,1 % Al, 1,09 % Cl, 0,44 % Zr.

45

(b) Polymerace

50

Ocelový autokláv o kapacitě 2,5 litrů, opatřený míchací magnetickou tyčkou, manometrem, teplotním indikátorem, zaváděcím systémem pro katalyzátor, přívodem monomeru a termo-statovaného pláště, se vyčistí promytím propanem při 70 °C.

Při teplotě místnosti se přidá 280 ml bezvodého 1-hexenu (destilován nad LiAlH_4), 5 mmol TIBAL v 5 ml hexanu, 640 ml propanu a množství monomeru uvedená v tabulce 1 a reaktor se pak zahřívá na 55 °C.

- 5 Odděleně se připraví suspenze katalyzátoru v nádobě se spodní výpustí, vložením 5 mmol TIBAL v 5 ml hexanu a 190 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a) při teplotě 25 °C.

Složky se ponechají ve styku 5 minut při teplotě místnosti před tím, než se zavedou do autoklávu přetlakem ethylenu.

10

Teplota se zvýší na 60 °C a udržuje konstantní během polymerace. Celkový tlak se udržuje během zavádění ethylenu konstantní.

Polymerace se ukončí zavedením 0,6 l (STP) CO s následujícím rychlým ochlazením na 30 °C.

- 15 Reaktor se pomalu odplyní a získaný polymer se suší při 60 °C za vakua.

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 3.

20

Příklad 13

Postupuje se postupem popsaným pod (a) v příkladu 12, ale za použití 12,2 mg Zr/g na nosiči.

- 25 Získá se 5,6 g produktu sféroidní morfologie, majícího následující složení hmotnostně: 9,3 % Al, 1,03 % Cl, 0,51 % Zr.

(b) Polymerace

- 30 Postup popsaný pod (b) v příkladu 12 se opakuje, ale za použití 132 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a).

Podmínky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1, zatímco data, týkající se polymeru jsou uvedena v tabulce 2.

35

Příklad 14

- 40 Ocelový autokláv o 2,5 litrové kapacitě, opatřený magnetickou míchací tyčkou, manometrem, teplotním indikátorem, katalyzátorovým plnicím systémem, plněním monomeru, se vyčistí promytím ethylenem při 70 °C.

- 45 Do autoklávu se zavede 5 mmol TIBAL v 1070 ml hexanu při teplotě okolí a potom se zahřívá na 70 °C a tlakuje 1,68 MPa ethylenu. Zavede se 0,173 MPa vodíku. Autokláv se pak ochladí na 65 °C.

- 50 Suspenze katalyzátoru se připraví ve zkušební trubce Schlenkova typu opatřené výpustním kohoutem na dně. Postupně se 25 °C, 5 mmol TIBALu v 5 ml hexanu a pak 500 mg katalyzátoru na nosiči získaného pod (a) v příkladu 13. Složky se ponechají v kontaktu 5 minut a suspenze se pak zavede do autoklávu přetlakem ethylenu.

Teplota se zvýší na 70 °C a udržuje se konstantním průběžným zaváděním ethylenu. Po 100 minutách se polymerizace ukončí ochlazením na 30 °C a zavedením 0,6 l (STP) CO.

Suspenze polymeru se filtruje a získaný polymer se suší v sušárně při 60 °C ve vakuu. Získá se 440 g sféroidních granulí, majících následující charakteristiky:

MIE (I_2) = 0,34

5 MFR = 84

absolutní hustota = 0,9623 g/ml

ABD = 0,35 g/ml

T_m = 134 °C

10

Tabulka 1

Příklad	1-buten (ml)	ethylen (10 ⁵ Pa)	H ₂ (10 ⁵ Pa)	dobu (min)	výtěžek (g)	aktivita (kg/g Zr/h)
1	285	16,5	0,05	154	136	131,0
2	165	15,9	0,11	120	132	125,7
3	164	15,9	0,11	120	252	237,7
4	170	16,4	0,55	166	604	186,0
5	363	16,7	0,3	120	130	676,2
6	164	16,0	0,1	120	46	239,3
7 srov.	370	16,8	0,38	120	350	910,3
8 srov.	500	10,6	0,31	120	127	330,3
9 srov.	117	17,6	0,2	120	63	90,7
10	204	31,1	0,13	120	200	538,5
11	210	33,5	0,11	120	68	471,1
12	280*	14,5	0,37	120	629	371,5
13	280*	14,6	0,56	240	335	86,3

* 1-hexen

15

Tabulka 2

Př.	[η] (dl/g)	tavný index			1-Butene (% hmotn.)	hust. (g/ml)	DSC		M _w /M _n	TREF (Δ°C/90% polymer)	XSRT (% hmotn.)
		I ₂ (g/10 min)	I ₂₁ (g/10 min)	MFR			T _m (II) (°C)	AH ₁ (J/g)			
1	1,9	n.d.	3,37	—	11,5	0,9062	98	71	5,8	40	1,8
2	1,53	0,1	18,8	145	9,0	0,9158	105	105	8,1	n.d.	1,6
3	1,49	0,2	30,1	188	9,8	0,9145	102	106	6,4	35	4,4
4	1,40	0,4	60,8	169	9,0	0,9177	107	80	6,9	n.d.	3,4
5	2,11	0,4	32,1	73	10,7	0,9140	96	94	4,2	45	5,4
6	2,01	0,77	44,3	58	8,2	0,9210	110	111	4,9	40	1,4
7 srov.	1,46	0,4	16,8	40	9,2	0,9112	104	87	2,9	30	1,1
8 srov.	1,25	4,0	83,5	21	11,5	0,9055	100	74	2,3	40	3,8
9 srov.	1,40	2,82	113,9	40	13,1	0,9125	84/109	69	7,9	60	15,9
10	1,5	0,34	20,4	60	6,1	0,9225	115	127	3,7	n.d.	1,0
11	1,5	0,8	58,8	73	5,4	0,9276	118	138	4,3	n.d.	0,6
12	1,44	0,19	24,4	128	11,5*	0,9165	107	88	5,4	30	2,2
13	1,24	1,07	86,6	81	11,0	0,9195	108	115	6,9	n.d.	n.d.

20 n.d. = nestanoveno

* 1-hexen

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Ethylenový kopolymer s alespoň jedním komonomerem vybraným z

a) α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je vodík nebo lineární, rozvětvený nebo cyklický zbytek, mající 1 až 20 atomů uhlíku,

10

b) cykloolefinů,

c) polyenů,

15

s obsahem ethylenových jednotek mezi 80 a 99 % molárních, s obsahem jednotek odvozených od α -olefinových, cykloolefinových a/nebo polyenových komonomerů mezi 1 a 20 % molárními, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že

20

a) při eluční frakcionaci se stoupající teplotou, analýze TREF, se eluuje alespoň 90 % hmotnostních kopolymeru v teplotním intervalu menším než 50 °C a

b) $M_w/M_n > 3$, kde M_w je hmotnostní průměrná molekulová hmotnost a M_n je číselná průměrná molekulová hmotnost, obě stanoveny GPC.

25

2. Ethylenový kopolymer podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hodnota poměru tavného indexu F/E, kde stav F zahrnuje zatížení 21,6 kg, zatímco stav E zahrnuje zatížení 2,16 kg, je větší než 100.

30

3. Ethylenový kopolymer podle některého z nároků 1 až 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jeho hustota je menší než 0,94 g/cm³.

4. Ethylenový kopolymer podle některého z nároků 1 až 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má rozpustnost menší než 10 % hmotnostních v xylenu při 25 °C.

35

5. Ethylenový kopolymer podle některého z nároků 1 až 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že komonomerem je 1-buten.

6. Ethylenový kopolymer s 1-butenem s obsahem jednotek odvozených od 1-butenu mezi 1 a 20 % molárními, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že

40

a) procenta hmotnosti 1-butenu (%B), stanovená ¹³C-NMR analýzou a hustota (D) kopolymeru vyhovují následujícímu vztahu

$$\%B + 285 D \leq 272$$

45

b) $M_w/M_n > 3$, kde M_w je hmotnostní průměrná molekulová hmotnost a M_n je číselná průměrná molekulová hmotnost, obě stanoveny pomocí GPC.

50

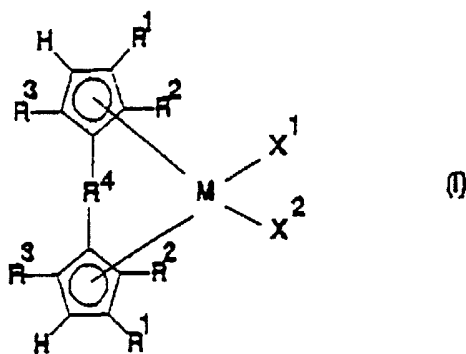
7. Způsob výroby ethylenových kopolymerů podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se uskutečňuje polymerizační reakce ethylenu a komonomerů ze skupiny α -olefinů vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, kde R je vodík nebo lineární, rozvětvený nebo cyklický zbytek o 1 až 20 atomech uhlíku, cykloolefinů a/nebo polyenů za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího reakční produkt (A) směsi racemických a meso izomerů stereorigidní metallocenové sloučeniny přechodného kovu, patřícího do skupin III, IV nebo V lanthanidů v periodické tabulce prvků, se dvěma cyklopentadienylowymi ligandy připojenými k sobě navzájem chemickým můstkem a (B)

55

alespoň jednoho kokatalyzátoru schopného aktivace obou racemických forem a meso formy metallocenové sloučeniny, vybraného z alumoxanů a sloučenin schopných tvorby alkylmetallocenového kationtu.

- 5 8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že racemická forma a mesoforma metallocenové sloučeniny jsou přítomny v hmotnostním poměru mezi 99:1 a 1:99.

9. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že se použije metallocenová sloučenina obecného vzorce I



10

kde M je kov vybraný z Ti, Zr a Hf,

substituent R^1 znamená C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a může obsahovat atomy Si nebo Ge,

15

substituenty R^2 a R^3 znamenají atom vodíku, C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge,

20

jestliže substituenty R^2 jsou odlišné od vodíku, mohou substituenty R^1 a R^2 na stejném cyklopentadienylu tvořit kruh, obsahující 5 až 20 atomů uhlíku,

25

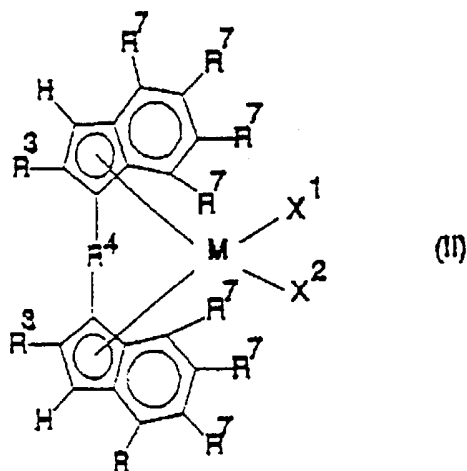
R^4 je dvojjazná skupina vybraná z $(CR^5)_2$, $(SiR^5)_2$, $(GeR^5)_2$, NR^5 nebo PR^5 , kde substituenty R^5 , které mohou být stejné nebo rozdílné jsou C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a

je-li R^4 $(CR^5)_2$, $(SiR^5)_2$, $(GeR^5)_2$, dva substituenty R^5 na stejném atomu uhlíku, křemíku nebo germania mohou tvořit kruh, obsahující 3 až 8 atomů,

30

a je celé číslo mezi 1 a 4, výhodně 1 nebo 2, substituenty X^1 a X^2 jsou vodíkové nebo halogenové atomy, R^6 , OR^6 , SR^6 , NR^6 nebo PR^6_2 kde substituenty R^6 , které mohou být stejné nebo rozdílné znamenají C1 až C20alkyl, C3 až C20cykloalkyl, C2 až C20alkenyl, C6 až C20aryl, C7 až C20alkylaryl nebo C7 až C20arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge.

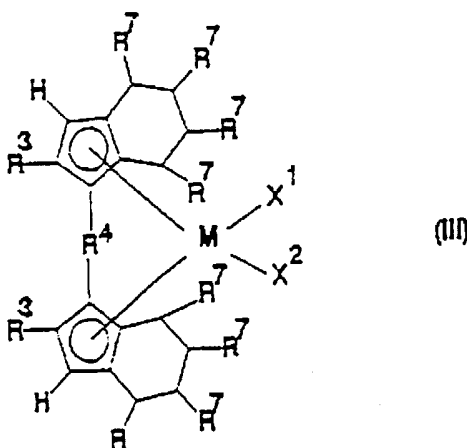
10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že se použije metallocenová sloučenina obecného vzorce II,



5 M, R³, R⁴, X¹ a X² mají význam definovaný v nároku 10 a substituenty R⁷ jsou vodík, C1 až C10alkyl, C3 až C10cykloalkyl, C2 až C10alkenyl, C6 až C10aryl, C7 až C10alkylaryl nebo C7 až C10arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge, a dále sousední substituenty R⁷ mohou tvořit kruh, mající 5 až 8 atomů uhlíku.

10 11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že se jako metallocenová sloučenina použije ethylen-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid.

12. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že se použije metallocenová sloučenina obecného vzorce III,



15

M, R³, R⁴, X¹ a X² mají význam definovaný v nároku 10 a substituenty R⁷ jsou vodík, C1 až C10alkyl, C3 až C10cykloalkyl, C2 až C10alkenyl, C6 až C10aryl, C7 až C10alkylaryl nebo C7 až C10arylalkyl a mohou obsahovat atomy Si nebo Ge, a dále sousední substituenty R⁷ mohou tvořit kruh, mající 5 a 8 atomů uhlíku.

20

13. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že se jako alumoxan použije methylalumoxan.

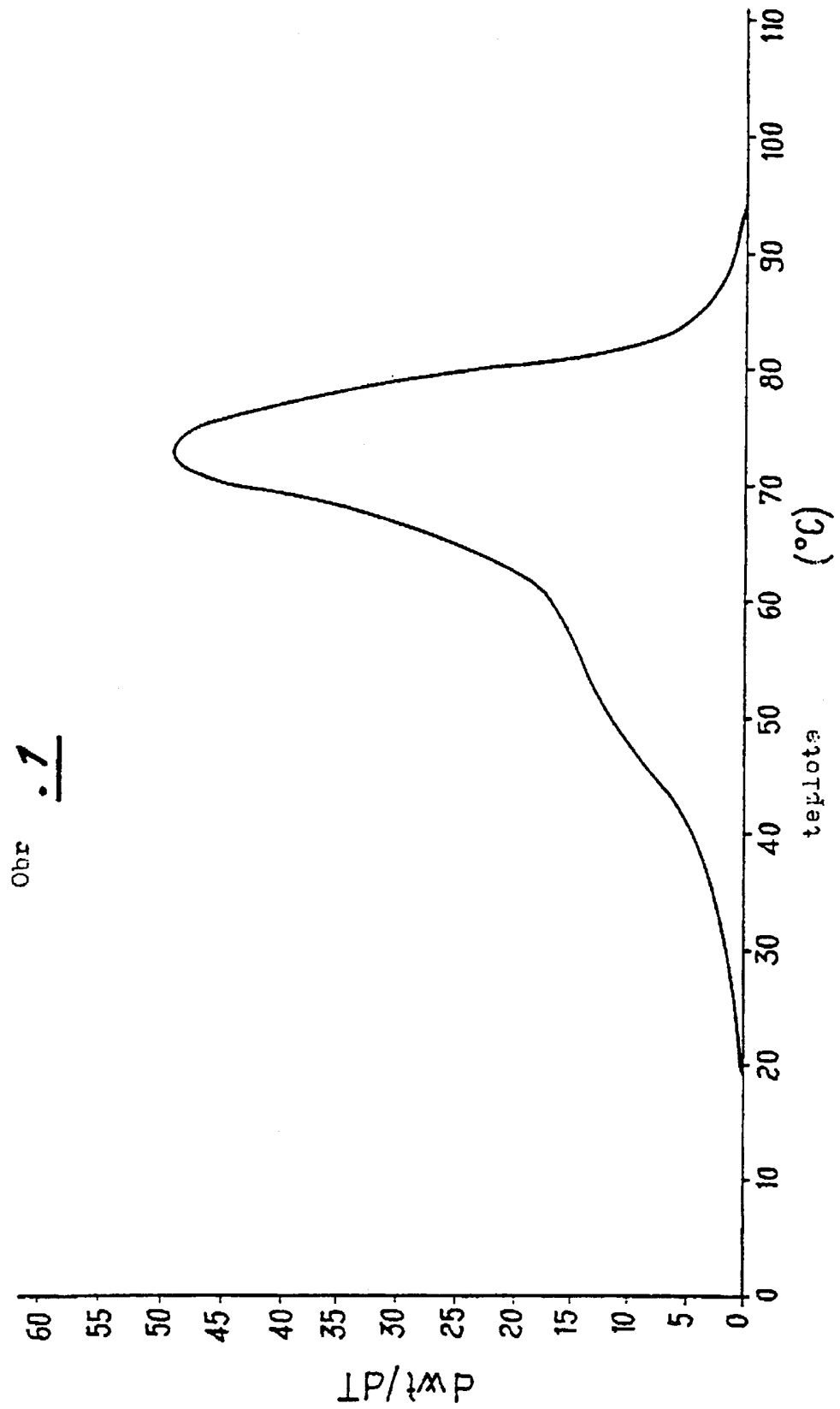
14. Způsob podle nároku 7, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se katalyzátor nanese na inertním nosiči.

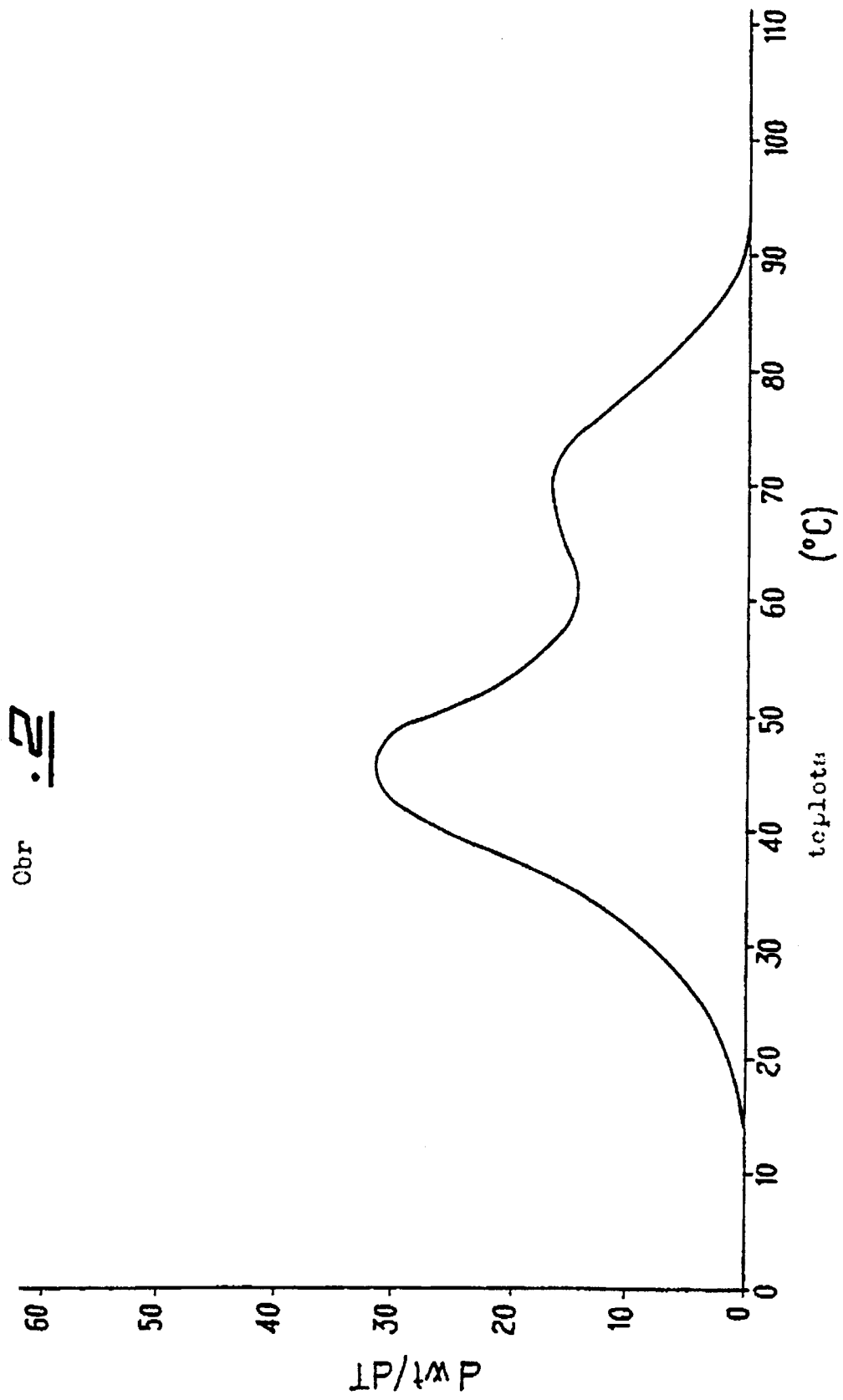
5 15. Způsob podle nároku 14, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako nosič použije organický nosič funkcionalizovaný skupinami, majícími aktivní atomy vodíku.

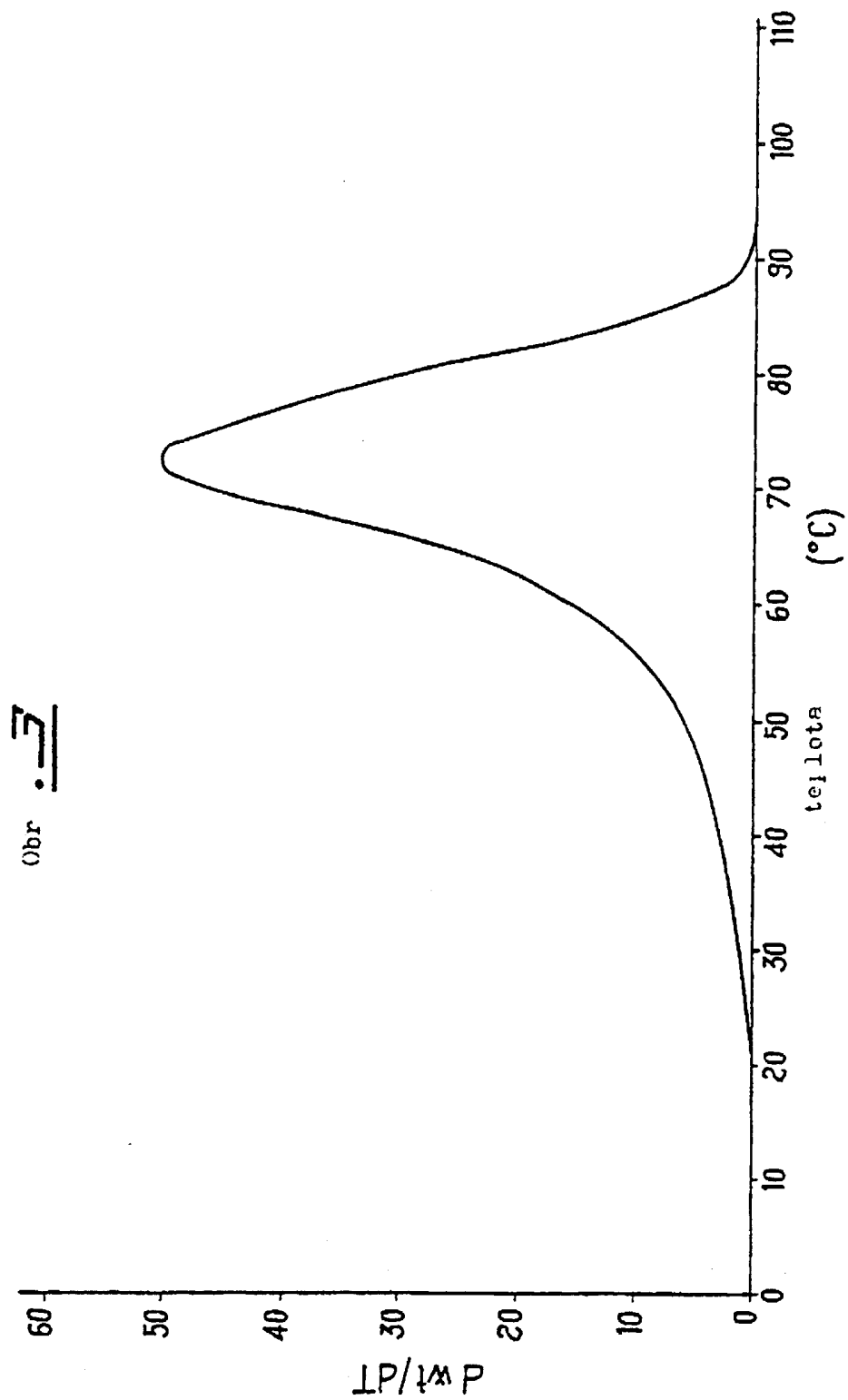
16. Způsob podle nároku 14, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se použije organický nosič, kterým je částečně zesítěný styrenový polymer.

10

3 výkresy







Konec dokumentu
