

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

**1999 - 2463**

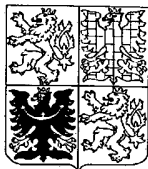
(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 F 2/34**

**C 08 F 10/00**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.01.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.01.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97430001**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.01.2000**  
(Věstník č. 1/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/GB98/00039**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/30605**

(71) Přihlašovatel:

**BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;**

(72) Původce:

**Maddox Peter James, Lower Sunbury, GB;**  
**Williams Peter Sefton, Aix en Provence, FR;**

(74) Zástupce:

**Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,**  
**110 00;**

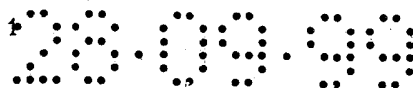
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob polymerace**

(57) Anotace:

Polymerace olefinů v plynné fázi probíhající za přítomnosti katalytického systému obsahujícího /a/ metallocen a /b/ aktivátor se zlepši přidáním nižšího alkanu do reaktoru. Výhodným alkanem je pentan a přednostně se přidává do reaktoru jako kapalina. Aktivita katalytického systému může být zlepšena adicí alkanu.

**CZ 1999 - 2463 A3**



## Způsob polymerace

### Oblast techniky:

Předložený vynález se týká polymeračního postupu, zejména způsobu polymerace olefinů, v plynné fázi, při použití katalytického systému obsahujícího aktivovaný metallocenový komplex.

### Dosavadní stav techniky:

Katalyzátory na bázi metallocenových komplexů jsou pro polymeraci olefinů široce používané. Tyto komplexy jsou používány v katalytických systémech, které typicky obsahují jako komplex bis(cyklopentadienyl)-přechodový kov, a kokatalyzátor. Tyto komplexy bis(Cp)-přechodový kov jsou označovány jako metalloceny a typicky jsou na bázi kovů titanu nebo zirkonu, a pokud se používají, jsou kokatalyzovány sloučeninami hliníku, jako jsou aluminoxany. Když se používají v postupech v plynné fázi, mohou být tyto bis(Cp)metallocenové systémy nesené na sílice. Takové katalytické systémy jsou popsány v EP 129368 a EP 206794.

Častěji bývá používán při přípravě olefinových polymerů jiný typ komplexu přechodového kovu. Tyto komplexy mají jediný cyklopentadienylový kruhový ligand a heteroatom je vázaný atom kovu, a rovněž mohou být použity ve spojení s aluminoxany. Tyto komplexy jsou označovány, že mají "nucenou" geometrii a jsou popsány v EP 420436 a EP 416815.

Podobné katalytické systémy jsou zmíněny v EP 418044 a WO 92/00333. V těchto systémech obsahuje katalytický systém mono(cyklopentadienyl)heteroatom-kovový komplex a iontovou sloučeninu jako aktivátor, a tyto systémy jsou



označovány jako iontové mono(cyklopentadienyl)ové katalyzátory. Typickými iontovými aktivátory pro tyto systémy jsou například boráty.

WO 95/00526 popisuje komplexy titanu nebo zirkonu, v nichž je přechodový kov ve 2+ oxidačním stavu. Komplex také obsahuje neutrální, konjugované nebo nekonjugované dienové ligandy, které tvoří s kovem  $\pi$ -komplex. Tyto komplexy jsou základními katalyzátory v kombinaci s aktivačním kokatalyzátorem, například aluminoxany, borany nebo boráty. Při použití při polymeraci v plynné fázi jsou tyto katalyzátory také výhodně nesené na silice.

Další typ katalytického systému je popsán ve WO 96/04290. Zde je metallocenový komplex reprezentován bis(Cp)komplexem, který ale také obsahuje konjugované dieny, které mohou být spojeny s kovem jako  $\pi$ -komplex nebo  $\delta$ -komplex.

Metallocenové komplexy byly popsány jako vhodné pro použití v postupech pro polymeraci olefinů v plynné fázi. Například EP 206794, EP 696293, EP 719289, EP 8002202, EP 659773, EP 593083 a EP 739360 popisují použití metallocenových komplexů v plynné fázi

#### Podstata vynálezu:

Nyní jsme s překvapením zjistili, že postup v plynné fázi využívající aktivovaných metallocenových katalytických systémů může zajistit zlepšení katalytické aktivity injikováním inertní kapaliny do reaktoru.

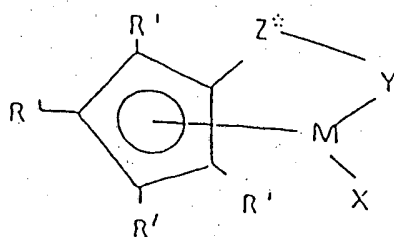
Zejména jsme zjistili, že použití nižších alkanů je pro tyto účely zvláště výhodné.

Proto se poskytuje v souladu s předloženým vynálezem způsob polymerace olefinů v plynné fázi, kdy se uvedený postup provádí za přítomnosti katalytického systému

obsahujícího (a) metallocen a (b) aktivátor, charakterizovaný tím, že se do reaktoru pro plynnou fázi přidává nižší alkan.

Alkan se přidává přednostně přímo do reaktoru.

Jako metalloceny jsou pro použití v postupu podle vynálezu zejména vhodné komplexy titanu (II) nebo zirkonu (II). Tyto komplexy jsou popsány ve výše zmíněném WO 95/00526, který je zde začleněn jako odkaz. Komplexy mají obecný vzorec:



kde:

R je v každém místě svého výskytu nezávisle vybrán z vodíku, hydrokarbylu, silylu, germylu, halogenskupiny, kyanoskupiny a jejich kombinací, uvedený R má do 20 ne-vodíkových atomů, a popřípadě dvě R skupiny (kde R není vodík, halogenskupina nebo kyanoskupina) tvoří společně jejich dvojvazný derivát navázaný na sousední pozice cyklopentadienylového kruhu za vzniku kondenzované kruhové struktury;

X je neutrální  $\eta^4$ -vázaná dienová skupina, která má do 30 ne-vodíkových atomů, které tvoří  $\pi$ -komplex s M;

Y je -O-, -S-, -NR<sup>x</sup>-, -PR<sup>x</sup>-;

M je titan nebo zirkonium v oxidačním stavu +2;

Z<sup>x</sup> je SiR<sub>2</sub>, CR<sup>x</sup><sub>2</sub>, SiR<sup>x</sup><sub>2</sub>SiR<sup>x</sup><sub>2</sub>, CR<sub>2</sub><sup>x</sup>CR<sup>x</sup><sub>2</sub>, CR<sup>x</sup> = CR<sup>x</sup>, CR<sub>2</sub>SiR<sup>x</sup><sub>2</sub> nebo GeR<sup>x</sup><sub>2</sub>; kde

$R^x$  je v každém místě svého výskytu nezávisle vodík, nebo člen vybraný z hydrokarbylu, silylu, halogenovaného alkyly, halogenovaného arylu a jejich kombinací, uvedený  $R^x$  má do 10 ne-vodíkových atomů, a popřípadě dvě  $R^x$  skupiny ze  $Z^x$  (kde  $R^x$  není vodík), nebo  $R^x$  skupina ze  $Z^x$  a  $R^x$  skupina z Y, tvoří kruhový systém.

Nejvýhodnějšími komplexy jsou amidosilany nebo amidoalkandiylové komplexy, kde kovem je titan.

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

Ilustrativními příklady komplexů, ale bez omezení se pouze na ně, kterým se dává přednost, jsou:

(terc.butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium -1,4-difenyl-1,3-butadien,

(terc.butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium -1,3-pentadien,

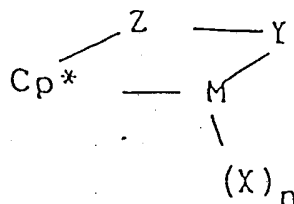
(terc.butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium -1,4-difenyl-1,3-butadien.

Tyto komplexy jsou uvažovány jako katalyticky aktivní kombinací s aktivačním kokatalyzátorem. Vhodné kokatalyzátory zahrnují aluminoxany, zejména methylaluminoxan (MAO) nebo silné Lewisovy kyseliny, jako sloučeniny tri(hydrokarbyl)boru nebo halogenované deriváty.

Zejména výhodným aktivátorem je tris(pentafluorfenyl)boritý.

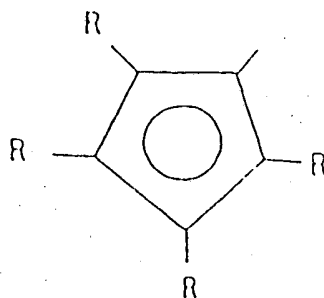
Další komplexy vhodné pro použití v postupu podle předloženého vynálezu jsou ty, v nichž je kov ve vyšším valenčním stavu. Tyto komplexy jsou popsány v EP 416815 a EP 491842, přičemž oba jsou zahrnuty jako odkaz.

Tyto komplexy mají obecný vzorec:



kde

$\text{Cp}^*$  je jediná  $\eta^5$ -cyklopentadienylová nebo  $\eta^5$ -substituovaná cyklopentadienylová skupina případně kovalentně vázaná na M přes -Z-Y- a odpovídající vzorci:



kde každé místo výskytu R znamená vodík nebo část vybranou z halogenu, alkyly, arylu, halogenalkylu, alkoxy skupiny, aryloxy skupiny, silylové skupiny a jejich kombinací, s počtem ne-vodíkových atomů do dvaceti, nebo dva nebo více R dohromady tvoří kondenzovaný kruhový systém;

M je zirkonium, titan nebo hafnium vázané na  $\eta^5$  vazebném místě na cyklopentadienyl nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu a je ve valenčním stavu +3 nebo +4.

X je v každém místě svého výskytu hydrid nebo část vybraná z halogenu, alkylu, arylu, silylu, germylu, aryloxyskupiny, alkoxyskupiny, amidu, siloxyskupiny a jejich kombinací (jako je halogenalkyl, halogenaryl, halogensilyl, alkaryl, aralkyl, silylalkyl, aryloxyaryl, a alkyoxyalkyl, amidoalkyl, amidoaryl), mající do 20 ne-vodíkových atomů, a neutrálních ligandů Lewisovy báze, majících do 20 nevodíkových atomů;

n je 1 nebo 2 v závislosti na valenci M;

Z je dvojjazná část obsahující kyslík, bor nebo prvek ze skupiny 14 Periodické tabulky prvků;

Y je spojovací skupina kovalentně vázaná na kov obsahující dusík, fosfor, kyslík nebo síru, nebo popřípadě Z a Y popřípadě tvoří kondenzovaný kruhový systém.

Nejvýhodnějšími komplexy jsou ty, kde je Y skupina obsahující dusík nebo fosfor, odpovídající vzorci ( $-NR^1$ ) nebo ( $-PR^1$ ), kde  $R^1$  je  $C_1$ - $C_{10}$ alkyl nebo  $C_6$ - $C_{10}$ aryl a kde Z je  $SiR''_2$ ,  $CR''_2$ ,  $SiR''_2SiR''_2$ ,  $CR''=CR''$  nebo  $GeR''_2$ , v němž  $R''$  je vodík nebo hydrokarbyl.

Nejvýhodnějšími komplexy jsou ty, kde M je titan nebo zirkonium.

Ilustrativními, ale neomezujícími příklady vhodných komplexů jsou:

(terc.butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethyl-silantitaniumdimethyl,

(terc.butylamido)dibenzyl(tertamethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-silanzirkoniumdibenzyl,

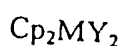
(benzylamido)dimethyl(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-silantitaniumdichlorid,

(fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)-  
-silanzirkoniumdibenzyl a podobné.

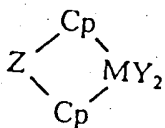
Tyto komplexy jsou uvažovány za katalyticky aktivní kombinací s aktivačním kokatalyzátorem. Vhodné kokatalyzátory zahrnují aluminoxany, zejména methylaluminosiloxan (MAO) nebo silné Lewisovy kyseliny, jako sloučeniny tri(hydrokarbyl)boru nebo halogenované deriváty.

Zejména vhodným jako aktivátor je tris(pentafluorfenyl)boritý.

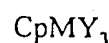
Rovněž vhodné pro použití v postupu podle předloženého vynálezu jsou metallocenové komplexy obecného vzorce:



nebo



nebo



kde

M je Zr, Ti nebo Hf

Y je jednovazný ligand

Cp je nesubstituovaný nebo substituovaný ligand, a

Z je skupina můstkové vazby.

Typicky je skupinou Y halogen nebo alkyl a cyklopentadienylový ligand může být substituován alkylskupinami nebo dva substituenty mohou být spojeny za vzniku kondenzovaného kruhu, jako je indenyl.

Z je typicky alkylen, dialkylsilylová nebo dialkylgermanylová můstková skupina.

Zejména výhodnými komplexy jsou například ethylen-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid nebo

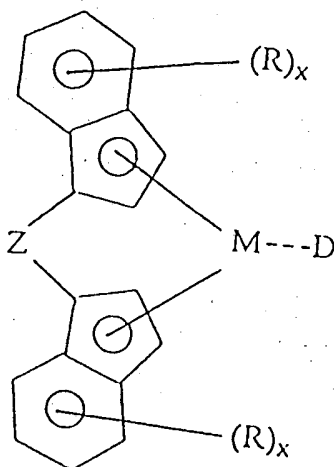
ethylen-bis(indenyl)zirkoniumdimethyl.

Tyto metallocenové komplexy jsou typicky používány za přítomnosti aluminoxanových kokatalyzátorů.

Příklad těchto metallocenových komplexů vhodných pro použití v postupu podle vynálezu jsou popsány v EP 129368, EP 206794 a EP 260130.

Tyto bis(Cp)metallocenové komplexy mohou být také vhodné pro použití v postupu podle předloženého vynálezu, pokud také obsahují dienové ligandy. Komplexy tohoto typu jsou popsány ve WO 96/04290.

Bis(Cp)cyklopentadienylové komplexy, které mají tyto dienové ligandy, mohou být reprezentovány následujícím vzorcem:



kde

$M$  je titan, zirkonium nebo hafnium,

$D$  je stabilní konjugovaný dien popřípadě substituovaný jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami, silylovými

skupinami, hydrokarbysilylovými skupinami, silylhydrokarbylovými skupinami nebo jejich směsí, nebo mohou obsahovat funkčnost Lewisovy báze, uvedený D má od 4 do 40 ne-vodíkových atomů a tvoří  $\pi$ -komplex s M,

Z je skupina tvořící můstek, obsahující alkylenskupinu mající od 1 do 20 atomů nebo dialkylsilyl- nebo germanylová skupina nebo alkylfosfin nebo aminoradikál,

R je vodík nebo alkyl mající od 1 do 10 atomů uhlíku, a x je 1 až 6.

Nejvýhodnějšími metallocenovými komplexy v této skupině jsou ty, kde, jak bylo zjištěno rentgenovou difrakcí nebo NMR, je D ligand  $\pi$ -vázan na M atom v  $n^3$  pozici. Tyto metallocenové komplexy jsou charakterizovány přítomností atomu M v oxidačním stupni +2.

Výhodnými komplexy jsou ty, kde je M zirkonium a Z je ethylen ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

Ligand D je nejvýhodněji vybrán ze skupiny:

s-trans- $n^5$ ,4-difenyl-1,3-butadien;

s-trans- $n^4$ -3-methyl-1,3-pentadien;

s-trans- $n^4$ -1,4-dibenzyl-1,3-butadien; s-trans- $n^4$ -2,4-hexadien;

s-trans- $n^4$ -1,4-ditolyl-1,3-butadien;

s-trans- $n^4$ -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien;

s-cis- $n^4$ -1,4-difenyl-1,3-butadien;

s-cis- $n^4$ -3-methyl-1,3-pentadien; s-cis- $n^4$ -2,4-hexadien;

s-cis- $n^4$ -1,3-pentadien; s-cis- $n^4$ -1,4-ditolyl-1,3-butadien;

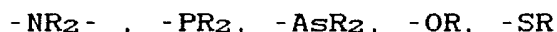
a s-cis- $n^4$ -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien;

uvedená s-cis dienová skupina tvoří s kovem  $\pi$ -komplex, jak je zde definováno.

Zejména vhodné jsou externě substituované dieny, zejména 1,4-difenylenem substituované butadieny.

Přípravy těchto komplexů jsou široce popsány ve WO 96/04290, který také uvádí seznam příkladů vhodných pro použití v předloženém vynálezu.

Pokud má dienová skupina D funkčnost Lewisovy báze, může být vybrána z následujících skupin:



Zejména výhodnými dieny tohoto typu jsou dilkylaminofenylem substituované dieny, například 1-fenyl-4(N, N'-diethylaminofenyl)-1,3-butadien.

Zejména výhodným komplexem je ethylen-bis(indenyl)-zirkonium(II)-1,4-difenylbutadien.

Molární poměr komplexu ku aktivátoru, použitému v postupu podle předloženého vynálezu, může být v rozmezí 1:10 000 až 100:1. Výhodné rozmezí je od 1:5000 do 10:1, a nejvýhodnější je rozmezí 1:10 až 1:1.

Alkan může být vybrán ze skupiny nižších alkanů, sestávající z butanu, pentanu, isopentanu nebo hexanu. Výhodně je alkanem pentan.

Alkan může být přidán do plynné fáze v reaktoru před přidáním monomeru nebo monomerů. Přednostně se přidává jako kapalina při teplotě místnosti a přidává se přímo do reaktoru. Alternativně může být alkan přidáván do reaktoru kontinuálně v průběhu polymeračního postupu.

Komplexy podle postupu podle předloženého vynálezu pro použití v plynné fázi mohou být nesený na nosiči. Alternativně mohou být metallocenové komplexy použity v ne-nesené formě.

Pokud jsou nesený na nosiči, může být nosičem jakákoliv

organická nebo anorganická inertní pevná látka, zejména porézní nosič, jako je talek, anorganické oxidy a pryskyřicové nosičové materiály, jako jsou polyolefiny. Anorganické oxidy jako vhodné materiály, které lze použít, zahrnují oxidy kovů skupin 2, 13, 14 nebo 15, jako je silika, alumina, silika-alumina a jejich směsi. Dalšími anorganickými oxidy, které mohou být použity buď samotné nebo v kombinaci se silikou, aluminou nebo aluminosilikou, jsou oxidy hořčíku, titanu nebo zirkonia. Jsou i jiné vhodné nosičové materiály, které lze použít, jako jemně rozdělené polyolefiny jako je polyethylen.

Nejvýhodnějším nosičovým materiálem pro použití v katalyzátorech nesených na nosiči v postupu podle předloženého vynálezu je silika.

Je výhodné, aby byla silika před použitím sušena, což se typicky provádí zahřívání při zvýšených teplotách, například mezi 200 a 850 °C.

Při výhodném postupu se nesený katalyzátor připravuje adicí roztoku aktivátoru ve vhodném rozpouštědle do suspenze aktivované siliky zpracované trialkylhlinitou sloučeninou, a následně adicí roztoku metallocenového komplexu ve stejném rozpouštědle. Alternativně může být komplex přidán do trialkylhlinitkem zpracované siliky před přidáním aktivátoru.

Vhodným rozpouštědlem pro přípravu katalyzátoru na nosiči je toluen.

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

Postup podle předloženého vynálezu je vhodný pro použití při polymeraci olefinů, zejména homopolymeraci ethylenu nebo kopolymeraci ethylenu s jinými alfa-olefiny, zejména těmi,

kteře mají od 3 do 10 atomů uhlíku. Nejvýhodnějšími alfa-olefiny jsou 1-buten, 1-hexen a 4-methyl-1-penten.

Způsob podle vynálezu lze provádět jakýmkoliv vhodným postupem v plynné fázi.

Například jsou vhodné běžné míchané reaktory s ložem, jako jsou popsány v amerických patentech US 3 256 263 a US 4 012 573. Nicméně postup podle předloženého vynálezu je zejména vhodný pro použití při postupu v plynné fázi, zahrnujícím fluidní lože. V takových postupech je fluidní lože rostoucích polymerních částic neseno nad fluidizační rošt. Lože se udržuje ve fluidizačním stavu pomocí fluidizačního media, které obsahuje proud recyklovaného plynu, který prochází nahoru přes rošt.

Konkrétní typ zpracování s fluidním ložem využívá chlazení proudu recyklovaného plynu k pomoci ochladit fluidní lože. Ochlazený recyklovaný proud obsahující vstupující kapalinu se vrací do fluidního lože pod fluidním roštem. Například EP 89 691, EP 699 212 a EP 784 637 popisují takové postupy v plynné fázi.

Další typ způsobu v plynné fázi je popsán ve WO 94/28032, kde je proud recyklovaného plynu ochlazen a rozdělen na plynný proud a kapalný proud. Oddělený proud kapaliny se zavádí přímo do fluidního lože, čímž zajistí ochlazení lože.

V těchto postupech s fluidním ložem se může přidat alkan do reaktoru jakýmkoliv vhodným postupem. Například může být alkan přidán přímo do reaktoru, nebo nepřímo například adicí do recyklované řady, katalytickým injekčním systémem a pod.

Alkan se výhodně přidává do fluidního lože reaktoru během polymeračního postupu kontinuálně.

S ohledem na postupy v plynné fázi, konkrétně v reaktorech

s fluidním ložem, je množství alkenů vhodné pro použití v postupu podle předloženého vynálezu přednostně uváděno ve vztahu hmotnostního poměru alkanu ku katalyzátoru za podmínek ustáleného stavu. Hmotnostní poměr alkanu ku katalyzátoru je vyšší nebo roven 10. Hmotnostní poměr je přednostně v rozmezí 10 až 10 000.

Obdobně může být množství alkanu uvedeno s ohledem na hmotnostní poměr alkanu k množství polymeru v reaktoru za podmínek ustáleného stavu. Minimální hmotnostní poměr alkanu ku polymeru je 0,010 a výhodné rozmezí hmotnostního poměru alkanu ku polymeru je 0,010 až 0,5, nejvýhodněji v rozmezí 0,018 až 0,5.

Alkan je zejména účinný za polymeračních podmínek s nízkými koncentracemi komonomeru.

Použitím postupu podle předloženého vynálezu se připraví polymery, které mají hustotu v rozmezí od 0,905 do 0,960 g/cc a tavný index v rozmezí 0,1 až 20 podle ASTM D 1238 podmínky E (2,16 kg při 190 °C).

Předložený vynález bude dále doložen odkazem na následující příklady.

#### Příklady provedení vynálezu:

##### Příklad 1

##### Příprava katalyzátoru na nosiči 1

7,0 kg siliky Crosfield ES 70 (aktivovaná při 500 °C) bylo suspendováno ve 110 litrech hexanu. Bylo přidáno 9,32 litrů 0,976M TEA v hexanu, a suspenze byla míchána po 2 hodiny při 30 °C. Silika byla ponechána usadit a supernatan hexan byl odstraněn. Silika byla promyta několikrát hexanem, až dosáhla koncentrace Al ve vymyté kapalině hodnoty <1 mmol Al/litr. Potom byla silika sušena ve vakuu při 40 °C.

50 g tohoto TEA zpracovaného ES70 silikou bylo suspendováno ve 250 ml suchého toluenu. Bylo přidáno 10,4 ml 10,7% hmotn. roztoku (terc.butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantanium-penta-1,3-dienu v toluenu, a směs byla intenzivně třepána. Potom bylo přidáno 29,4 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorfenyl)u boritého v toluenu. Směs byla dobře protřepána a potom bylo rozpouštědlo odstraněno ve vakuu při 40 °C za vzniku olivově zeleného prášku.

### Příklad 2

#### Příprava katalyzátoru na nosiči 2

2,5 kg siliky Crosfield ES 70 (aktivovaná při 500 °C) byly suspendovány ve 110 litrech hexanu. Byly přidány 4,00 litry 0,976M TEA v hexanu, a suspenze byla míchána po 2 hodiny při 30 °C. Silika byla ponechána usadit a supernatan hexan byl odstraněn. Silika byla promyta několikrát hexanem, až dosáhla koncentrace Al ve vymyté kapalině hodnoty <1 mmol Al/litr. Potom byla silika sušena ve vakuu při 40 °C.

10 g tohoto TEA zpracovaného ES70 silikou bylo suspendováno ve 40 ml suchého toluenu. Byly přidány 2,1 ml 10,7% hmotn. roztoku (terc.butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyklopentadienyl)dimethylsilantanium-penta-1,3-dienu v toluenu, a směs byla intenzivně třepána. Potom bylo přidáno 5,9 ml 7,85% hmotn. roztoku tris(pentafluorfenyl)u boritého v toluenu. Směs byla dobře protřepána a potom bylo rozpouštědlo odstraněno ve vakuu při 40 °C za vzniku olivově zeleného prášku.

### Příklad 3

#### Polymerace

347 g NaCl bylo přidáno do míchaného reaktoru pro suchou fázi o objemu 2,5 litrů, který byl předem vypálen při 85 °C pod dusíkem. Reaktor byl ochlazen na 25 °C a do reaktoru bylo vneseno 5 ml suchého pentanu. Reaktor byl utěsněn a teplota

byla zvýšena na 85 °C. Do reaktoru bylo přidáno 1,19 g zpracované siliky TIBAL a míchání probíhalo po 15 minut. Reaktor byl ochlazen na 70 °C a byl přidán C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6,5 bar). Potom byly do reaktoru vpuštěny H<sub>2</sub> a 1-hexen. Do reaktoru byla injikována při vysokém tlaku N<sub>2</sub> směs 0,309 g katalyzátoru připraveného z příkladu 1 a 0,912 g zpracované siliky TIBAL. Teplota, tlak C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> a množství 1-hexanu byly udržovány konstantní během celého zbývajících testu. Celková doba polymerace byla 233 minut. Během testu byl průměrný poměr H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0,0038 a průměr 1-hexanu/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> poměru byl 0,0062. Reaktor byl odvětrán a ochlazen a bylo odebráno 262 g polymeru po vymytí soli, poskytujícího aktivitu 33,6 g/g kat.h.bar. Hustota polymeru byla 0,9175 g/ml a M<sub>1</sub> (2,16) byl 2,10.

#### Příklad 4

##### Polymerace

289 g NaCl bylo přidáno do míchaného reaktoru pro suchou fázi o objemu 2,5 litrů, který byl předem vypálen při 85 °C pod dusíkem. Reaktor byl ochlazen na 25 °C a do reaktoru bylo vneseno 5 ml suchého pentanu. Reaktor byl utěsněn a teplota byla zvýšena na 85 °C. Do reaktoru bylo přidáno 1,30 g zpracované siliky TIBAL a míchání probíhalo po 15 minut. Reaktor byl ochlazen na 70 °C a byl přidán C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6,5 bar). Potom byly do reaktoru vpuštěny H<sub>2</sub> a 1-hexen. Do reaktoru byla injikována při vysokém tlaku N<sub>2</sub> směs 0,289 g katalyzátoru připraveného z příkladu 1 a 0,853 g zpracované siliky TIBAL. Teplota, tlak C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> a množství 1-hexanu byly udržovány konstantní během celého zbývajících testu. Celková doba polymerace byla 105 minut. Během testu byl průměrný poměr H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0,0040 a průměr 1-hexanu/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> poměru byl 0,0060. Reaktor byl odvětrán a ochlazen a bylo odebráno 144 g polymeru po vymytí soli, poskytujícího aktivitu 43,8 g/g kat.h.bar. Hustota polymeru byla 0,9175 g/ml a M<sub>1</sub> (2,16) byl 3,10.

### Příklad 5

#### Srovnávací

344 g NaCl bylo přidáno do míchaného reaktoru pro suchou fázi o objemu 2,5 litrů, který byl předem vypálen při 85 °C pod dusíkem. Do reaktoru bylo přidáno 1,30 g zpracované siliky TIBAL a míchání probíhalo po 15 minut. Reaktor byl ochlazen na 70 °C a byl přidán C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6,5 bar). Potom byly do reaktoru vpuštěny H<sub>2</sub> a 1-hexen. Do reaktoru byla injikována při vysokém tlaku N<sub>2</sub> směs 0,213 g katalyzátoru připraveného z příkladu 1 a 0,781 g zpracované siliky TIBAL. Teplota, tlak C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> a množství 1-hexanu byly udržovány konstantní během celého zbývajících testu. Celková doba polymerace byla 166 minut. Během testu byl průměrný poměr H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0,0039 a průměr 1-hexanu/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> poměru byl 0,0053. Reaktor byl odvětrán a ochlazen a bylo odebráno 101 g polymeru po vymytí soli, poskytujícího aktivitu 26,3 g/g kat.h.bar.

### Příklad 6

#### Polymerace

273 g NaCl bylo přidáno do míchaného reaktoru pro suchou fázi o objemu 2,5 litrů, který byl předem vypálen při 85 °C pod dusíkem. Reaktor byl ochlazen na 25 °C a do reaktoru bylo vneseno 5 ml suchého pentanu. Reaktor byl utěsněn a teplota byla zvýšena na 85 °C. Do reaktoru bylo přidáno 1,21 g zpracované siliky TIBAL a míchání probíhalo po 15 minut. Reaktor byl ochlazen na 70 °C a byl přidán C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6,5 bar). Potom byly do reaktoru vpuštěny H<sub>2</sub> a 1-hexen. Do reaktoru byla injikována při vysokém tlaku N<sub>2</sub> směs 0,217 g katalyzátoru připraveného z příkladu 2 a 0,755 g zpracované siliky TIBAL. Teplota, tlak C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> a množství 1-hexanu byly udržovány konstantní během celého zbývajících testu. Celková doba polymerace byla 132 minut. Během testu byl průměrný poměr H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0,0042 a průměr 1-hexanu/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> poměru byl 0,0044. Reaktor byl odvětrán a ochlazen a bylo odebráno 122 g polymeru po vymytí soli, poskytujícího aktivitu 39,3

g/g kat.h.bar. Hustota polymeru byla 0,918 g/ml a  $M_1(2,16)$  byl 4,4.

### Příklad 7

#### Srovnávací

322 g NaCl bylo přidáno do míchaného reaktoru pro suchou fázi o objemu 2,5 litrů, který byl předem vypálen při 85 °C pod dusíkem. Do reaktoru bylo přidáno 1,19 g zpracované siliky TIBAL a míchání probíhalo po 15 minut. Reaktor byl ochlazen na 70 °C a byl přidán  $C_2H_4$  (6,5 bar). Potom byly do reaktoru vpuštěny  $H_2$  a 1-hexen. Do reaktoru byla injikována při vysokém tlaku  $N_2$  směs 0,220 g katalyzátoru připraveného z příkladu 2 a 0,754 g zpracované siliky TIBAL. Teplota, tlak  $C_2H_4$  a  $H_2$  a množství 1-hexanu byly udržovány konstantní během celého zbývajících testu. Celková doba polymerace byla 123 minut. Během testu byl průměrný poměr  $H_2/C_2H_4$  0,0035 a průměr 1-hexanu/ $C_2H_4$  poměru byl 0,0037. Reaktor byl odvětrán a ochlazen a bylo odebráno 85 g polymeru po vymytí soli, poskytujícího aktivitu 29,0 g/g kat.h.bar. Hustota polymeru byla 0,919 g/ml a  $M_1(2,16)$  byl 0,8.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob polymerace olefinů v reaktoru v plynné fázi, kdy se tento způsob provádí za přítomnosti katalytického systému obsahujícího (a) metallocen a (b) aktivátor vyznačující se tím, že se do reaktoru s plynnou fází přidává nižší alkan.

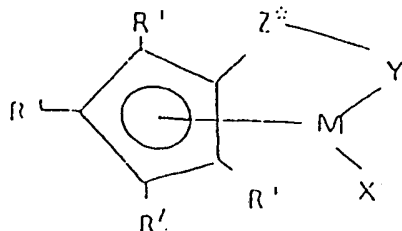
2. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že nižší alkan se vybere ze skupiny sestávající z butanu, pentanu, isopentanu nebo hexanu.

3. Způsob podle nároku 2 vyznačující se tím, že alkanem je pentan.

4. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že se alkan přidává přímo do reaktoru.

5. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že se alkan přidává do reaktoru jako kapalina.

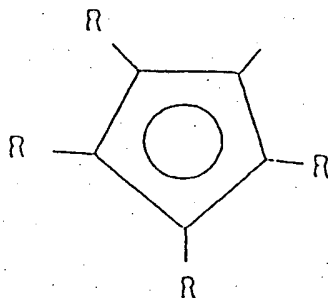
6. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že metallocen má vzorec:





kde

$Cp_x$  je jediná  $\eta^5$ -cyklopentadienylová nebo  $\eta^5$ -substituovaná cyklopentadienylová skupina případně kovalentně vázaná na M přes -Z-Y- a odpovídající vzorci:



kde v každém místě výskytu R znamená vodík nebo část vybranou z halogenu, alkylu, arylu, halogenalkylu, alkoxy skupiny, aryloxy skupiny, silylové skupiny a jejich kombinací, s počtem ne-vodíkových atomů do dvaceti, nebo dva nebo více R dohromady tvoří kondenzovaný kruhový systém;

M je zirkonium, titan nebo hafnium vázané na  $n^5$  vazebném místě na cyklopentadienyl nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu a je ve valenčním stavu +3 nebo +4,

X je v každém místě svého výskytu hydrid nebo část vybraná z halogenu, alkylu, arylu, silylu, germylu, aryloxy skupiny, alkoxy skupiny, amidu, siloxy skupiny a jejich kombinací (jako je halogenalkyl, halogenaryl, halogensilyl, alkaryl, aralkyl, silylalkyl, aryloxyaryl, a alkyoxyalkyl, amidoalkyl, amidoaryl), mající do 20 ne-vodíkových atomů, a neutrálních ligandů Lewisovy báze, majících do 20 ne-vodíkových atomů;

n je 1 nebo 2 v závislosti na valenci M;

Z je dvojvázná část obsahující kyslík, bor nebo prvek ze

skupiny 14 Periodické tabulky prvků:

Y je spojovací skupina kovalentně vázaná na kov obsahující dusík, fosfor, kyslík nebo síru, nebo popřípadě Z a Y tvoří kondenzovaný kruhový systém.

8. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že aktivátorem je tris(pentafluorfenyl) boritý.

9. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že metallocen je na nosiči.

10. Způsob podle nároku 9 vyznačující se tím, že metallocen je nesen na silice.

11. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že polymerační postup se provádí v reaktoru s fluidním ložem.

12. Způsob podle nároku 11 vyznačující se tím, že se alkan přidává do reaktoru s fluidním ložem kontinuálně.

13. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že hmotnostní poměr alkanu ku katalyzátoru za podmínek ustáleného stavu je v rozmezí 10 až 10 000.

14. Způsob podle některého z předchozích nároků vyznačující se tím, že hmotnostní poměr alkanu k polymeru v reaktoru za podmínek ustáleného stavu je v rozmezí 0.010 až 0.5.

15. Způsob podle nároku 14 vyznačující se tím, že hmotnostní poměr alkanu k polymeru v reaktoru je v rozmezí 0.018 až 0.5.