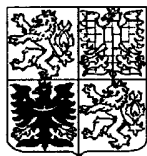


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 606

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1990 - 4259**

(22) Přihlášeno: **31.08.1990**

(30) Právo přednosti:
31.08.1989 US 1989/401345
03.07.1990 US 1990/545403

(40) Zveřejněno: **11.10.2000**
(Věstník č. 10/2000)

(47) Uděleno: **01.11.2000**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.01.2001**
(Věstník č. 1/2001)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 F 7/10
C 07 F 7/28
C 08 F 10/00
C 08 F 4/74

(73) Majitel patentu:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;

(72) Původce vynálezu:

Stevens James C., Midland, MI, US;
Timmers Francis J., Midland, MI, US;
Wilson David R., Midland, MI, US;
Schmidt Gregory F., Midland, MI, US;
Nickias Peter N., Midland, MI, US;
Rosen Robert K., Midland, MI, US;
Knight George W., Lake Jackson, TX, US;
Lai Shih-Yaw, Sugar Land, TX, US;

(74) Zástupce:

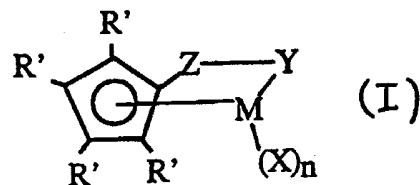
Všetečka Miloš JUDr., Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Kovový koordinační komplex, katalytická
kompozice obsahující tento komplex a způsob
adiční polymerace**

(57) Anotace:

Kovový koordinační komplex obecného vzorce I, ve kterém:
M znamená titan, zirkonium nebo hafnium; R' v každém místě
svého výskytu je navzájem na sobě nezávisle vybrán ze
skupiny zahrnující atom vodíku nebo skupinu vybranou ze
souboru zahrnujícího silylovou skupinu, alkylovou skupinu,
arylovou skupinu a jejich kombinace, obsahující až 10 atomů
uhlíku; Z znamená skupinu SiR'₂; Y znamená skupinu -NR'-;
X znamená v každém místě svého výskytu halogenid,
alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkoxy skupinu
obsahující až 10 atomů uhlíku; a n je 1 nebo 2. Dále se
popisuje katalytická kompozice pro adiční polymerace
obsahující tento kovový koordinační komplex a způsob adiční
polymerace.



CZ 287606 B6

Kovový koordinační komplex, katalytická kompozice obsahující tento komplex a způsob adiční polymerace

5 Oblast techniky

Vynález se týká kovových koordinačních komplexů. Kromě toho se vynález rovněž týká katalytické kompozice vhodné pro adiční polymerace, která obsahuje tento kovový koordinační komplex, a způsobu adiční polymerace polymerizovatelných monomerů, zejména vhodného pro
10 přípravu kopolymerů alifatických vinylidenových monomerů.

Vzhledem k tomu, že poloha s aktivním kovem tohoto kovového koordinačního komplexního katalyzátoru podle vynálezu je vystavena k okolnímu reakčnímu prostředí, má tento výsledný katalyzátor zcela jedinečné vlastnosti. Za určitých reakčních podmínek je možno při aplikování
15 katalyzátorů podle vynálezu připravit nové olefinové polymery dříve neznámých vlastností, a to v důsledku jejich mimořádné schopnosti polymerovat alfa-olefiny, diolefiny, stericky bráněné vinylidenové alifatické monomery, vinylidenové aromatické monomery a jejich směsi.

20 Dosavadní stav techniky

V současné době jsou z dosavadního stavu techniky známy četné kovové koordinační komplexy, a to včetně kovových koordinačních komplexů obsahujících monocyklopentadienylové skupiny a substituované monocyklopentadienylové skupiny. Kovové koordinační komplexy podle vynálezu
25 se od těchto známých kovových koordinačních komplexů liší tím, že kov je vázán na cyklopentadienylovou nebo substituovanou cyklopentadienylovou nebo podobnou jinou skupinu prostřednictvím η^5 -vazby a můstkového spojení, stejně jako i ostatní ligandy tohoto kovu.

Dále jsou z dosavadního stavu techniky rovněž známy koordinační komplexy obsahující jako
30 centrální atom přechodového kovu, které jsou označovány jako profilované (tucked) komplexy. Tyto komplexy jsou popsány v publikaci: *Organometallics* 6, 232 – 241 (1987).

V patentové přihlášce Spojených států amerických US 8 800, podané 30. ledna 1987 (publikované v ekvivalentní formě jako EP0277004) jsou popsány určité bis(cyklopentadienyl)kovové sloučeniny, připravené reakcí bis(cyklopentadienyl)kovového komplexu se
35 solemi Bronstedových kyselin obsahujících nekoordinační kompatibilní aniont. V tomto patentu je rovněž zmínka o tom, že takové komplexy jsou použitelné jako katalyzátory při polymeraci olefinů. Předcházející výše uvedené známé katalyzátory nejsou považovány za obzvláště účinné katalyzátory při provádění polymerace olefinů.

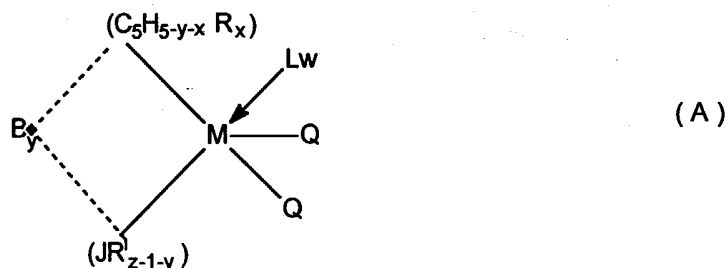
Předchozí pokusy připravit kopolymeru vinylidenových aromatických monomerů a alfa-olefinů, zejména kopolymeru styrenu a ethylenu, buď ztroskotaly na tom, že se nepodařilo dosáhnout výraznější inkorporace vinylidenového aromatického monomeru do rezultujícího kopolymeru, nebo
40 li jinak řečeno se při těchto pokusech získaly pouze polymery s nízkou molekulovou hmotností. V publikaci *Polymer Bulletin*, 20, 237–241 (1988) je popsán statistický kopolymer styrenu a ethylenu obsahující 1 molové procento inkorporovaného styrenu. Uvedený polymerní výtěžek činí $8,3 \times 10^{-4}$ gramu polymeru na mikromol použitého titanu.

V článku o názvu „*Untersuchungen zur Darstellung Chiraler Organotitan (IV) Verbindung für Enantioselektive Synthese*“, který byl publikován v srpnu 1983 v publikaci *Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg*, autor Thomas Kükenhöfner popisuje 1-oxy-3-cyklopentadienylpropan-1,3-diyltitanické komplexy, ve kterých je propandiylová část případně
50 substituována alkylovou skupinou. Jako příklad těchto komplexů se zde uvádí 1-oxy-1-terc.butyl-3-dimethyl-3-cyklopentadienyl-propan-1,3-diyltitaniumdihalogenidové, dimethylo-

vé a halogenmethylové komplexy. Neuvádí se zde ovšem žádné specifické použití těchto komplexů.

5 V publikaci J. Okuda (*Chem. Ber.* 123 (1990) 1649–1651, publikované v srpnu 1990, se uvádí (terc.butylamido)–(dimethyl)(3–terc.butyl–cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridové komplexy. Ovšem opět se zde neuvádí žádné specifické použití těchto komplexů.

V evropském patentu EP–A–0420436 se popisují kromě jiného kovové koordinační komplexy obecného vzorce A:



10 ve kterých:

M znamená titan, zirkonium nebo hafnium, přičemž jsou ve svém nejvyšším formálním oxidačním stavu (+4, d^0 komplex),

15 $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ znamená:

(i) cyklopentadienylový kruh, který je substituován nula až pěti substitučními skupinami R , x je 0, 1, 2, 3, 4 nebo 5, což označuje stupeň substituce, a každá substituční skupina R , navzájem na sobě nezávisle, představuje hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, ve které jeden nebo více atomů vodíku je nahrazeno atomem halogenu, metaloidní skupinu substituovanou hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, ve které uvedený metaloid je ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, nebo atom halogenu, nebo

(ii) cyklopentadienylový kruh, ve kterém dvě sousední R -skupiny jsou spojeny za vzniku kruhu obsahujícího 4 až 20 atomů uhlíku za vzniku nasyceného nebo nenasyceného polycyklického cyklopentadienylového ligandu,

30 (JR'_{z-1-y}) znamená heteroatomový ligand, ve kterém J znamená prvek s koordinačním číslem tři ze skupiny 15 nebo prvek s koordinačním číslem dvě ze skupiny 16 periodické tabulky prvků, a každé R' , navzájem na sobě nezávisle, znamená uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo substituovanou uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, ve které jeden nebo více atomů vodíku je nahrazeno atomem halogenu, a z znamená koordinační číslo prvku J ,

35 Q v každém místě svého výskytu znamená navzájem na sobě nezávisle jednovazný aniontový ligand, s tou podmínkou, že jestliže Q znamená hydrokarbylovou skupinu, potom tento substituent Q je odlišný od $(C_5H_{5-y-x}R_x)$, nebo oba substituenty Q společně znamenají dvojjazné aniontové chelatační činidlo,

40 B znamená kovalentní můstkovou skupinu obsahující prvek ze skupiny 14 nebo 15 periodické tabulky prvků,

45 L znamená:

(i) Lewisovu bázi, nebo

(ii) druhou sloučeninu přechodného kovu stejného typu, takže dvě kovová centra M a M' jsou můstkově vázána Q a Q', přičemž M' má stejný význam jako M a Q' má stejný význam jako Q,

5

$\underline{w}$ je číslo od 0 do 1, a

$\underline{v}$ je 0 nebo 1 v případě, že $\underline{w}$ je větší než 0, a $\underline{v}$ je 1 v případě, že $\underline{w}$ je 0.

10 Tyto uvedené kovové koordinační komplexy podle tohoto evropského patentu EP-A-0420436 jsou používány současně s aluminoxanem jako katalyzátory v postupu polymerace olefinů.

V evropském patentu EP-A-0418044 (publikovaném 20. března 1991) jsou uváděny mezi jiným katalyzátory odpovídající obecnému vzorci B:

15



ve kterém:

20 Cp znamená jednu η^5 -cyklopentadienylovou nebo η^5 -substituovanou cyklopentadienylovou skupinu, která je případně kovalentně vázána na M prostřednictvím substituentu,

25 M je hafnium, titan nebo zirkonium, navázané typem vazby η^5 na cyklopentadienylovou nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu,

30 X znamená nezávisle na místě svého výskytu hydridovou skupinu nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího halogenovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, aryloxyskupinu, alkoxyskupinu, amidovou skupinu, siloxyskupinu a kombinace těchto skupin, které obsahují až 20 nevodíkových atomů, a neutrální ligandy Lewisovy báze obsahující až 20 nevodíkových atomů nebo případně jeden substituent X společně s Cp tvoří metalocyklus s M obsahující až 20 nevodíkových atomů,

35 R je alkylová skupina nebo arylová skupina obsahující až 10 atomů uhlíku,

$\underline{n}$ je 1 nebo 2, což závisí na mocnosti M, a

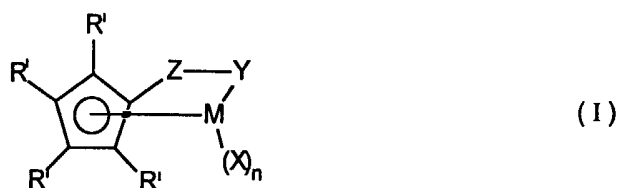
A^- znamená ne-koordinační, kompatibilní anion od soli Bronstedovy kyseliny.

40

Podstata vynálezu

Podstatu předmětného vynálezu představuje kovový koordinační komplex obecného vzorce I:

45



ve kterém:

- M znamená titan, zirkonium nebo hafnium,
- R' v každém místě svého výskytu je navzájem na sobě nezávisle vybrán ze skupiny zahrnující atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího silylovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu a jejich kombinace, obsahující až 10 atomů uhlíku,
- Z znamená skupinu SiR'_2 ,
- Y znamená skupinu $-\text{NR}'-$,
- X znamená v každém místě svého výskytu halogenid, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkoxyskupinu obsahující až 10 atomů uhlíku,
- $\underline{n}$ je 1 nebo 2.

Ve výhodném provedení v tomto kovovém koordinačním komplexu uvedeného vzorce M znamená titan.

- Rovněž je podle vynálezu výhodný kovový koordinační komplex výše uvedeného obecného vzorce, ve kterém X znamená halogenid.

Rovněž je výhodný kovový koordinační komplex podle vynálezu uvedeného obecného vzorce, ve kterém Y znamená terc.-butylaminovou skupinu.

- Nejvýhodnější jsou podle vynálezu kovové koordinační komplexy výše uvedeného obecného vzorce vybrané ze souboru zahrnujícího:

- (terc.butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid,
 (terc.butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitaniumdichlorid,
 (methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid,
 (methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitaniumdichlorid,
 (ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-methylentitaniumdichlorid,
 (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid,
 (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl,
 (benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid, a
 (fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl.

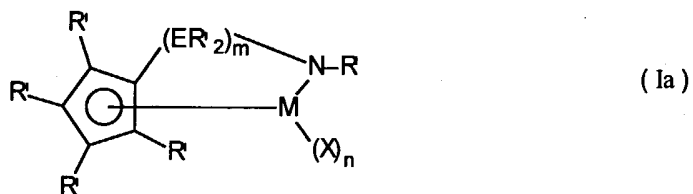
Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží katalytická kompozice vhodná pro adiční polymerace, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje:

- (a) výše definovaný libovolný kovový koordinační komplex obecného vzorce I, a
 (b) aktivací kokatalyzátor.

- Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup adiční polymerace pro přípravu polymeru kontaktováním jednoho nebo více adičních polymerizovatelných monomerů s katalyzátorem za adičních polymeračních podmínek, jehož podstata spočívá v tom, že se při tomto postupu použije výše definovaná katalytická kompozice.

- Ve výhodném provedení tohoto postupu podle vynálezu se alfa-olefin kopolymerizuje s vinylidenaromatickým monomerem, podle nejvýhodnějšího provedení se ethylen kopolymerizuje se styrenem.

Kovové koordinační komplexy podle vynálezu náleží do obecnější skupiny komplexů, které je možno charakterizovat obecným vzorcem Ia:



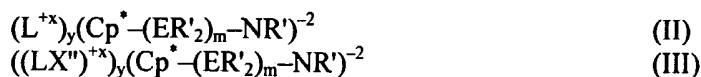
ve kterém:

- 5 M znamená titan vázaný typem vazby η^5 na cyklopentadienylovou skupinu,
- R' v každém místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího silylovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu a jejich kombinace, obsahující až 10 atomů uhlíku nebo křemíku,
- 10 E znamená atom křemíku,
- X znamená v každém místě svého výskytu halogenid, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkokyskupinu obsahující až 10 atomů uhlíku,
- 15 m je 1 nebo 2, a
- n je 1 nebo 2 v závislosti na mocenství M.
- 20 V této souvislosti je třeba poznamenat, že uvedené komplexy mohou existovat jako dimery nebo jako vyšší oligomery.

Tyto kovové koordinační komplexy obecného vzorce I nebo Ia je možno připravit kontaktováním sloučeniny kovu obecného vzorce:



nebo koordinovaného aduktu této sloučeniny s dianiontovou solí následujícího obecného vzorce II nebo III



ve kterých:

- 35 L znamená kov 1. nebo 2. skupiny periodického systému prvků,
Cp* znamená cyklopentadienylovou nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu
40 C₅R'₄ z obecného vzorce I nebo Ia,
X'' znamená atom fluoru, atom chloru, atom jodu nebo atom bromu,
x a y jsou buď 1, nebo 2, přičemž součin x a y je roven 2, a
45 n, E, M, m, R' a X mají stejný výše uvedený význam,

přičemž tato reakce se provádí v inertním rozpouštědle.

Tento kovový koordinační komplex výše uvedeného obecného vzorce I nebo Ia, je možno rovněž připravit postupem zahrnujícím následující stupně:

(A) kontaktování sloučeniny kovu obecného vzorce:

5



nebo jejího koordinovaného aduktu s dianiontovou solí výše uvedeného vzorce II nebo III v inertním rozpouštědle; a

10

(B) oxidaci tohoto kovu do vyššího oxidačního stavu, která se provede tak, že se uvede do styku reakční produkt ze stupně (A) s neinterferujícím oxidačním činidlem.

15

Tyto kovové koordinační komplexy podle předmětného vynálezu se používají společně s aktivačními kokatalyzátory jako katalyzátory k provádění adičních polymerací.

Při použití těchto katalyzátorů je možno připravit EIPE-polymery, které představují vysoce elastické interpolymery ethylenu a jednoho nebo více olefinů odlišných od ethylenu.

20

Kromě toho je možno při použití těchto katalyzátorů podle předmětného vynálezu rovněž připravit pseudo-statistické interpolymery alfa-olefinu, zejména ethylenu a vinylidenového aromatického monomeru, stericky bráněného alifatického vinylidenového monomeru nebo jejich směsi.

25

Tyto komplexy podle předmětného vynálezu se výhodně používají jako katalyzátory k provádění adičních polymeračních reakcí, při kterých se připraví polymery, které jsou vhodné pro přípravu tvarovaných výrobků, fólií používaných pro balení nejrůznějších výrobků, a pro přípravu pěnových materiálů používaných jako vycpávky, přičemž se dále používají tyto látky při modifikování syntetických a v případě se vyskytujících pryskyřic. Tyto komplexy je možno rovněž použít jako katalyzátory pro hydrogenační postupy, pro katalytické krakovací procesy a pro jiné další průmyslové aplikace.

30

Popis obrázků

35

Pro ilustraci jsou atomová uspořádání komplexů podle předmětného vynálezu, která byla stanovena z hodnot získaných rentgenovou difrakcí na jediném krystalu, zobrazena na přiložených obrázcích 1 až 13.

40

– Obrázek 1 zobrazuje strukturu (4-methylfenylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu, stanovenou na základě rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Úhel vytvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C5, C7 a C9), atomem titanu (Ti1) a atomem dusíku (N14) činí 105,7°. Toto těžiště cyklopentadienylového kruhu představuje průnik odpovídajících koordinát X, Y a Z atomových center tvořících tento kruh.

45

– Obrázek 2 zobrazuje strukturu (fenylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu, stanovenou na základě rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Úhel vytvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C5, C7 a C9), atomem titanu (Ti1) a atomem dusíku (N14) činí 106,1°.

50

– Obrázek 3 zobrazuje strukturu (terc.-butylamido)tetramethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)disilantitaniumdichloridu, stanovenou na základě rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Relativně dlouhá disilylová spojovací skupina, která váže cyklopentadienylový kruh s atomem dusíku amidového ligandu umožňuje menší omezení atomu dusíku. Úhel tvořený

55

těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C5, C7 a C9), atomem titanu (Ti1) a atomem dusíku (N17) činí 120,5°. Vzhledem k výše uvedenému, účinnost tohoto katalyzátoru při polymeraci olefinu je značně nižší než katalytická účinnost obdobného komplexu s monosilanovou spojující skupinou v (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

– Na obrázcích 4 až 9 jsou znázorněny experimentálně zjištěné hodnoty ^{13}C nukleárního magnetického rezonančního spektra pseudo-statistických kopolymerů ethylenu a styrenu obsahující 1,4 (obr. 4), 4,8 (obr. 5), 9,0 (obr. 6), 13 (obr. 7), 37 (obr. 8) a 47 (obr. 9) molárních procent styrenu.

– Na obrázku 10 je znázorněno ^{13}C nukleární magnetické rezonanční spektrum statistického kopolymeru ethylenu a styrenu.

– Na obr. 11 je znázorněna graficky závislost komplexní viskozity η_a při teplotě 190 °C na střihové rychlosti (ω) pro typický EIPE-kopolymer (elastický polyethylen), konkrétně kopolymer ethylenu a 1-oktenu.

– Na obr. 12 jsou znázorněny další vlastnosti EIPE-polymerů, a sice kopolymery ethylenu a 1-oktenu, konkrétně hodnoty modulu pružnosti měřené v dynech/cm² při 0,1 radiánu za sekundu a teplotě 190 °C.

– Na obr. 13 jsou uvedeny pro porovnání hodnoty komplexní viskozity (η_a) a tangenty δ v závislosti na střihové rychlosti pro polyethylenové polymery připravené obvyklým způsobem.

Termínem „aktivační kokatalyzátor“ se v popisu předmětného vynálezu míní druhá složka katalyzátoru, která je schopna ještě zvýšit účinnost komplexu obsahujícího kov podle vynálezu, jestliže je použit jako katalyzátor adiční polymerace, nebo v alternativním případě vyrovnává iontový náboj katalyticky aktivovaných látek. Jako příklad těchto aktivačních kokatalyzátorů vhodných pro použití v rámci předmětného vynálezu je možno uvést sloučeniny hliníku obsahující vazbu Al–O, jako například alkylaluminoxany, zejména methylaluminoxan, alkylhliníkové sloučeniny, halogenidy hliníku, alkylhalogenidy hliníku, Lewisovy kyseliny, amonné soli, neinterferující oxidační činidla, to znamená například stříbrné soli a ferroceniové ionty, směsi uvedených sloučenin.

Konkrétní metoda postupu přípravy sloučenin aluminoxanového typu, při kterém se uvede do styku alkylhliníková sloučenina s anorganickou solí obsahující krystalickou vodu, je popsána v patentu Spojených států amerických US 4 542 119. Podle obzvláště výhodného provedení se alkylhliníková sloučenina uvede do kontaktu s látkou obsahující regenerovatelnou vodu, jakou je například hydratovaná alumina (oxid hlinitý), silika (oxid křemičitý) nebo jiná látka. Postup přípravy aluminoxanu, při kterém se používá tato uvedená regenerovatelná látka, je popsán v patentu EP 338 044.

Mezi další vhodné aktivační kokatalyzátory je možno zařadit sloučeniny následujícího obecného vzorce:



ve kterém:

R v každém místě svého výskytu znamená alkylovou skupinu nebo aralkylovou skupinu, které obsahují 1 až 10 atomů uhlíku,

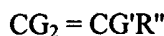
X'' znamená atom halogenu, a

$\underline{n}$ znamená 1, 2 nebo 3.

Nejvýhodnějšími kokatalyzátory tohoto typu jsou trialkylhliníkové sloučeniny, zejména triethylhliník.

- 5 Mezi „adičně polymerovatelné monomery“ je možno například zařadit ethylenicky nenasycené monomery, acetylenické sloučeniny, konjugované nebo nekonjugované dieny a polyeny, jako jsou například polyeny obsahující 2 až 20 atomů uhlíku. Do skupiny výhodných monomerů je možno zahrnout α -olefiny obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, zejména ethylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten. Mezi další výhodné monomery je
 10 možno zařadit styren, halogenem nebo alkylovou skupinou substituovaný styren, vinylchlorid, akrylonitril, methylakrylát, methylmethakrylát, tetrafluorethylen, methakrylonitril, vinylidenchlorid, vinylbenzocyklobutan a 1,4-hexadien.

- Pod pojmem „sterický bráněné alifatické vinylidenové sloučeniny“ se v popisu předmětného vynálezu rozumí adičně polymerovatelné vinylidenové monomery následujícího obecného vzorce:



ve kterém:

- 20 R'' znamená stericky rozměrný alifatický substituent obsahující až 20 atomů uhlíku,
 G nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, a
 G' nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu
 25 nebo alternativně G' a R'' dohromady tvoří kruhový systém.

- Pod pojmem „sterický rozměrný“ se zde rozumí to, že monomer nesoucí tento substituent je normálně neschopen adiční polymerace při použití standardního polymeračního katalyzátoru Ziegler-Natta, která by probíhala rychlostí srovnatelnou s rychlostí polymerace ethylenu.
 30 Výhodnými stericky bráněnými alifatickými vinylidenovými sloučeninami jsou monomery, ve kterých alespoň jeden z uhlíkových atomů, napojených na ethylenickou nenasycenou vazbu, je terciárně nebo kvarterně substituován. Jako příklad takovýchto substituentů je možno uvést cyklické alifatické skupiny, jako je například cyklohexanová skupina nebo cyklooktenová skupina nebo jejich deriváty substituované na kruhu alkylovou skupinou nebo arylovou skupinou,
 35 nebo terc.-butylová skupina, norbornylová skupina, atd. Nejvýhodnějšími stericky bráněnými alifatickými vinylidenovými sloučeninami jsou různé isomerní deriváty cyklohexanu substituované na kruhu vinylovou skupinou a substituované cyklohexeny, jakož i 5-ethyliden-2-borbornen. Zejména výhodnými jsou 1-vinylcyklohexen, 3-vinylcyklohexen a 4-vinylcyklohexen.
 40 hexen.

Pod pojmem „stericky bráněné vinylidenové sloučeniny“ se rozumí adičně polymerovatelné vinylidenové monomery následujícího obecného vzorce:

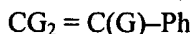


ve kterém:

- R''' znamená substituent R'' nebo arylovou skupinu s nejvýše 20 atomy uhlíku, a
 50 G a G' mají stejný význam jako bylo uvedeno shora. Kromě stericky bráněných alifatických vinylidenových sloučenin je možno rovněž do skupiny stericky bráněných vinylidenových sloučenin zahrnout také vinylidenové aromatické monomery.

- Pod pojmem „vinylidenové aromatické monomery“ se rozumí adičně polymerovatelné sloučeniny následujícího vzorce:

55



ve kterém:

- 5 G nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, a
- Ph znamená fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou halogenem nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.
- 10 Výhodnými vinylidenovými aromatickými monomery jsou monomery odpovídající výše uvedenému obecnému vzorci, ve kterém G znamená vodík. Nejvýhodnější vinylidenovou aromatickou monomerní sloučeninou je styren.
- 15 Pod pojmem „alfa-olefin“ se v popisu předmětného vynálezu míní ethylen a olefiny obsahující 3 až 10 atomů uhlíku mající ethylenickou nenasycenou skupinu v poloze alfa. Výhodnými alfa-olefiny jsou ethylen, propylen, 1-buten, isobutylen, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a 1-okten, jakož i jejich směsi.
- 20 Jak již bylo uvedeno výše, obsahují kovové koordinační komplexy podle vynálezu s výhodou struktury, které mají změněnou nebo zlepšenou katalytickou účinnost na kovovém místě v případě, že jsou tyto komplexy kombinovány s kokatalyzátorem. V tomto ohledu bylo zjištěno, že katalytickou účinnost uvedených komplexů zlepšují substituenty poskytující elektrony.
- 25 Jako příklad nejvýhodnějších kovových koordinačních komplexů výše uvedeného obecného vzorce je možno uvést sloučeniny, ve kterých:
- R' na amidové skupině znamená methylovou skupinu, ethylenovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu (včetně jejich isomerů), norbornylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu,
- 30 R' na cyklopentadienylové skupině v každém místě svého výskytu znamená atom vodíku, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu (včetně jejich isomerů), norbornylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, a
- 35 X znamená atom chloru, atom bromu, atom jodu, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu (včetně jejich isomerů), norbornylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou.
- 40 Jakožto specifické příklady uvedených kovových koordinačních komplexů je možno uvést: (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid, a (benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid.
- 45 Uvedené koordinační komplexy mohou být připraveny postupem, při kterém se do kontaktu uvádí kovová reakční složka s derivátem cyklopentadienylové sloučeniny odvozeným od kovu I. skupiny nebo s Grignardovým derivátem cyklopentadienylové sloučeniny v rozpouštědle, načež následuje oddělení soli tvořící vedlejší produkt. Mezi vhodná rozpouštědla, která se používají při přípravě uvedených kovových koordinačních komplexů, patří alifatická a aromatická
- 50 rozpouštědla, jako například cyklohexan, methylcyklohexan, pentan, hexan, heptan, tetrahydrofuran, diethyleter, alky lethery obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině odvozené od mono- nebo diethylenglykolu, alky lethery obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině odvozené od mono- nebo dipropylenglykolu, benzen, toluen, xylen, ethylbenzen nebo jejich vzájemné směsi.
- 55

Ve výhodném provedení uvedeného postupu je kovovou sloučeninou sloučenina obecného vzorce



5 ve kterém:

M má nižší oxidační stav než v odpovídající sloučenině obecného vzorce



10

a než oxidační stav M v požadovaném finálním komplexu. Za účelem zvýšení oxidačního stavu kovu M může být použito neinterferující oxidační činidlo. Tato oxidace se provede pouhým uvedením do styku reakčních složek za použití rozpouštědel a reakčních podmínek použitých při přípravě samotného kovového koordinačního komplexu. Výrazem „neinterferující oxidační
15 činidlo“ (neboli oxidační činidlo neovlivňující negativním způsobem reakci) se zde rozumí sloučenina, která má dostatečný oxidační potenciál pro zvýšení oxidačního stavu uvedeného kovu, aniž by přitom zasahovala do tvorby požadovaného finálního kovového koordinačního komplexu nebo do následného polymeračního procesu. Obzvláště vhodným neinterferujícím oxidačním činidlem je chlorid stříbrný.

20

Za účelem usnadnění manipulace s použitými kovovými sloučeninami odpovídajícími uvedenému obecnému vzorci MX_{n+2} je v některých případech výhodné připravit nejdříve jejich pevný adukt za použití vhodného koordinačního činidla, přičemž se použije postupů, které jsou z dosavadního stavu techniky běžně známé. Tak například, zatímco chlorid titaničitý je dýmaví tekutinou, se kterou se jen velmi obtížně manipuluje, je možno místo něho připravit adukt
25 chloridu titaničitého s etherem, terciárním aminem, terciárním fosfinem nebo s jinou bazickou neprotickou sloučeninou. S rezultujícími pevnými adukty se potom snadněji manipuluje. Výhodným koordinačním aduktem je tetrahydrofuran.

30

Reakce používané při přípravě kovových koordinačních komplexů mohou být prováděny buď heterogenně, nebo homogenně. To znamená, že jednotlivé reakční složky nebo rezultující produkt nemusí být v podstatě rozpustné v použité směsi rozpouštědel. Obecně je možno uvést, že se reakční složky uvedou do styku pod inertní atmosférou po dobu v rozmezí od několika minut do několika dní. Reakční směs může být v případě potřeby míchána. Reakční teplota se
35 pohybuje obecně v rozmezí od -90 do 150 °C, ve výhodném provedení od -20 do 70 °C.

40

Vhodné katalyzátory pro použití podle vynálezu se připraví smísením kovového koordinačního komplexu s aktivačním kokatalyzátorem, a to v libovolném pořadí a libovolným vhodným postupem. S výhodou molární poměr kovového koordinačního komplexu ke kokatalyzátoru leží v rozmezí od $1 : 0,1$ do $1 : 10\,000$. Je ovšem třeba rovněž uvést, že uvedený katalytický systém může být rovněž připraven *in situ*, a to tak, že se jeho složky přidají přímo do polymeračního procesu v případě, kdy se při tomto polymeračním procesu použijí vhodná rozpouštědla nebo ředidla, včetně zkondenzovaného monomeru. Mezi tato vhodná rozpouštědla je možno zařadit toluen, ethylbenzen, alkany a jejich vzájemné směsi. V některých případech mohou být
45 katalyzátory izolovány z roztoku a udržovány před použitím pod inertní atmosférou. Vzhledem k tomu, že složky katalyzátoru jsou citlivé jak na vlhkost, tak i na kyslík, mělo by s nimi být manipulováno pod inertní atmosférou, jakou je například dusík, argon nebo helium, anebo by s nimi mělo být manipulováno za vakua.

50

Tyto polymerační postupy se obvykle provádí běžně známými polymeračními metodami Ziegler-Natta nebo Kaminsky-Sinn typu. To znamená, že monomer nebo monomery a katalyzátor se uvádí do styku při teplotě od -30 °C do 250 °C za sníženého, zvýšeného nebo atmosférického tlaku. Polymerace se provádí pod inertní atmosférou, která může být tvořena inertním plynem, jakým je v daném případě například dusík, argon, vodík nebo ethylen, nebo za vakua. Kromě
55 toho je možno rovněž použít vodík jako činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti tím, že tento

vodík má schopnost zakončovat řetězec, což je běžně z dosavadního stavu techniky známo. Katalyzátor může být použit jako takový nebo na vhodném nosiči, jakým je například alumina (oxid hlinitý), chlorid hořečnatý nebo silika (oxid křemičitý), čímž se získá heterogenní nanesený katalyzátor. V případě potřeby může být použito rozpouštědlo. Mezi vhodná rozpouštědla pro tento případ náleží toluen, ethylbenzen a přebytek vinylidenového aromatického nebo olefinového monomeru. Polymerační reakce může být rovněž provedena za podmínek provádění polymerace v roztoku nebo v suspenzi, přičemž při polymeraci v suspenzi se používá perfluorovaného uhlovodíku nebo obdobné kapaliny, přičemž rovněž je možno použít polymeračního postupu prováděného v plynné fázi, to znamená za použití reaktoru s fluidním ložem, nebo postupu polymerace pracujícím s pevnou fází za podmínek práškové polymerace. Katalyticky účinnými množstvími katalyzátoru a kokatalyzátoru podle vynálezu jsou libovolná množství, jejichž použití podmiňuje přijatelnou tvorbu požadovaného finálního polymeru. Tato množství mohou být snadno zjištěna rutinními experimenty, které může provést každý pracovník pracující v daném oboru. Těmito výhodnými množstvími katalyzátoru a kokatalyzátoru jsou množství, která jsou dostatečná k zajištění ekvivalentního poměru adičně polymerovatelný monomer/katalyzátor $1 \times 10^{10} : 1$ až $100 : 1$, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 1×10^8 až $500 : 1$ a nejvýhodněji 1×10^6 až $1000 : 1$. Uvedený kokatalyzátor se výhodně použije v takovém množství, že ekvivalentní poměr kokatalyzátor/katalyzátor odpovídá hodnotě $10\,000 : 1$ až $0,1 : 1$, ve výhodném provedení $1000 : 1$ až $1 : 1$.

Je samozřejmé, že uvedený kovový koordinační komplex může před samotnou polymerací nebo v průběhu polymerace podstoupit různé transformace nebo může tvořit meziproduktové sloučeniny. Proto do rozsahu předmětného vynálezu spadají i další prekurzory, pomocí kterých je možno vytvořit stejné katalytické látky, které byly popsány ve výše uvedeném textu, aniž by to znamenalo odklon od předmětného vynálezu.

Rezultující polymerní produkt se izoluje filtrací nebo jinou vhodnou separační technikou. Do těchto polymerů mohou být za účelem dosažení požadovaných vlastností konečných polymerů inkorporovány pomocné látky a přísady. Těmito vhodnými přísadami jsou zejména pigmenty, UV-stabilizátory, antioxidační činidla, nadouvadla, maziva, plastifikátory, fotosensibilizátory a jejich vzájemné směsi.

Při přípravě kopolymerů obsahujících vinylidenové aromatické nebo stericky bráněné alifatické vinylové monomery je žádoucí, aby byl rovněž použit komonomer, jakým je například alfa-olefin, který není obzvláště stericky bráněn. Aniž by byly následující úvahy vázány na nějaká teoretická zdůvodnění průběhu polymerace předpokládá se, že aktivní místa katalyzátoru se stávají inkorporací stericky bráněné vinylové sloučeniny přeplněnými a neochotnými k přijetí další stericky bráněné vinylové sloučeniny a tedy ke vstupu této další stericky bráněné vinylové sloučeniny do polymeračního procesu jako další jednotka polymerového řetězce. Teprve po inkorporaci jednoho nebo více olefinů odlišných od uvedené stericky bráněné vinylové sloučeniny se aktivní místo katalyzátoru opět stane přístupným pro inkluzi stericky bráněného vinylového monomeru. Avšak v určité omezené míře může vinylidenový aromatický monomer nebo stericky bráněný vinylidenový monomer vstoupit do polymeračního řetězce v opačném pořadí, to znamená že mezi delšími polymeračními řetězci tvořenými uvedenými substituovanými polymerními složkami se nachází vždy dvě methylové skupiny.

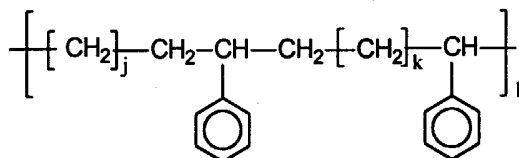
Ve výhodném provedení mají takové polymery molekulovou hmotnost M_w větší než 13 000, výhodněji větší než 20 000 a nejvýhodněji větší než 30 000. Ve výhodném provedení mají tyto polymery rovněž index toku taveniny (I_2), definovaný podle ASTM D-1238 (postup A, podmínka E) menší než 125, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí 0,01 až 100 a nejvýhodněji v rozmezí 0,1 až 10.

V důsledku použití výše popsaného katalytického systému, který obsahuje kovový koordinační komplex podle vynálezu, mohou být připraveny kopolymery, ve kterých jsou zabudovány relativně rozměrné nebo stericky bráněné monomery, přičemž tyto rozměrné nebo stericky

bráněné monomery jsou v kopolyměru inkorporovány v nízké koncentraci v podstatě nahodilým způsobem a ve vyšší koncentraci způsobem, který má určitou logiku uspořádání. Tyto kopolymery alfa-olefinů, zejména ethylen a stericky bráněné alifatické vinylidenové sloučeniny nebo vinylidenového aromatického monomeru, mohou být proto dále označovány jako „pseudo-statistické“ kopolymery. To proto, že tyto kopolymery postrádají dobře definované bloky jednoho z monomerů, i když zabudování těchto monomerů do polymerního řetězce se přece jen děje podle určitých pravidel.

Tato inkorporační pravidla byla odvozena z některých experimentálních detailů získaných z analýzy rezultujících polymerů. Tyto polymery byly analyzovány ^{13}C -nukleární magnetickou rezonanční spektroskopií při teplotě 130°C za použití spektrometru typu VXR-300 provozovaného při 75,4 MHz. Podle těchto analýz se vzorky obsahující 200 až 250 miligramů polymeru rozpustí v 15 mililitrech horké směsi o-dichlorbenzen/1,1,2,2-tetrachlorethan- d_2 (jednotlivé složky jsou ve směsi zastoupeny přibližně v objemovém poměru 70 : 30), tvořící 0,05 M roztok v tris(acetylacetonátu) chromitěm, načež se část rezultujícího roztoku převede do 10 mm kyvety pro nukleární magnetickou rezonanční spektroskopií. Při této spektroskopii bylo použito následujících parametrů a podmínek: spektrální šířka 16 500 Hz, akviziční čas 0,090 sekundy, pulzní šířka 36° , prodleva 1,0 sekunda s odpojeným dekulérem během prodlevy, FT hodnota 32K, počet skanů vyšší než 30 000, řádkování 3 Hz. Získaná spektra jsou vztažena k tetrachlorethanu- d_2 (δ 73,77 ppm, TMS-stupnice).

Aniž by byly následující úvahy vázány na nějaká teoretická zdůvodnění, získané výsledky výše popsaných experimentů naznačují, že odlišujícím znakem uvedených pseudo-statistických kopolymerů je skutečnost, že všechny fenylové nebo rozměrné stericky bráněné skupiny, které jsou přítomny jako substituenty na polymerním řetězci, jsou vždy odděleny dvěmi nebo více methylenovými jednotkami. Jinak řečeno, mohou být polymery obsahující stericky bráněný monomer podle vynálezu popsány následujícím obecným vzorcem (jako stericky bráněný monomer je zde pro ilustraci použit styren):



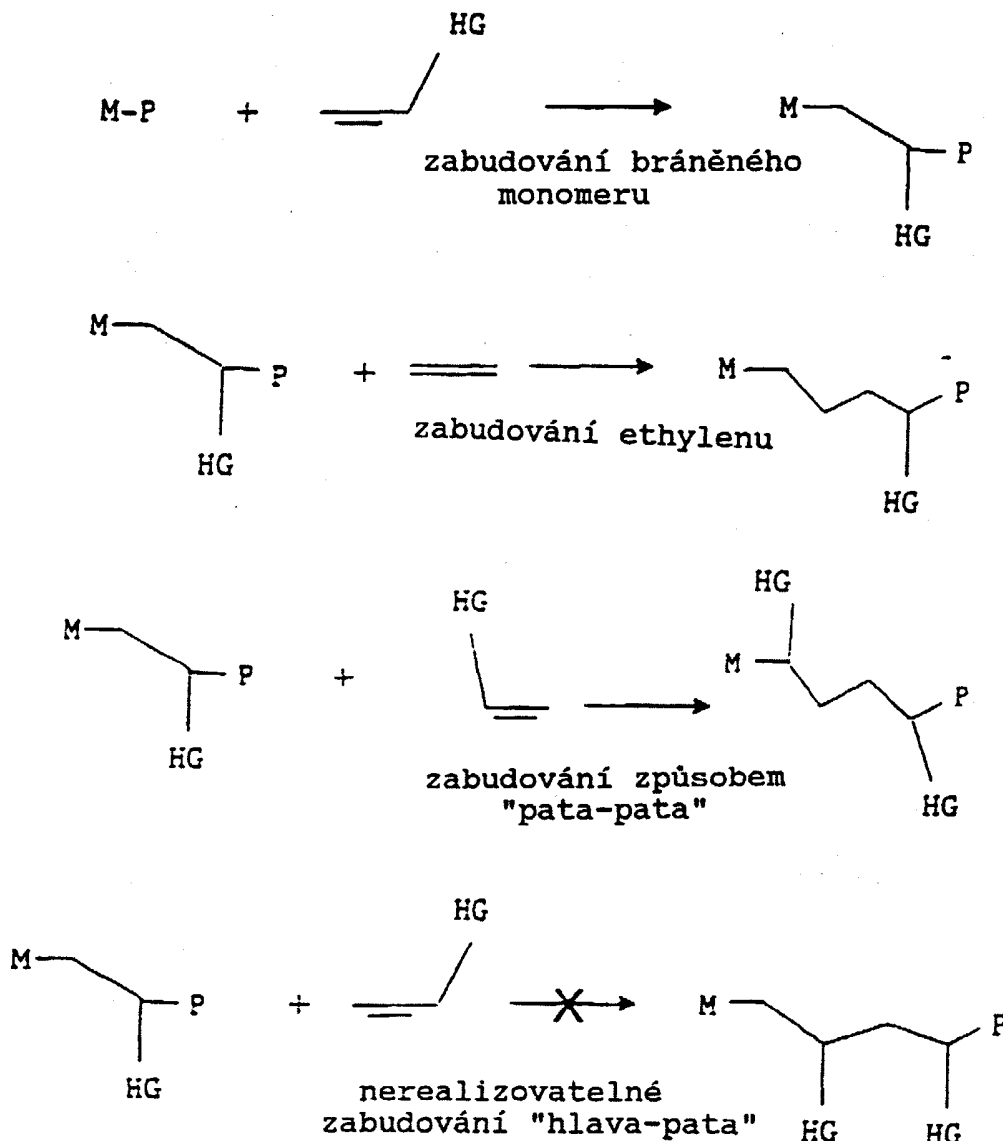
ve kterém j , k a l jsou větší nebo rovné jedné.

Při dalším objasňování získaných experimentálních a teoretických výsledků, aniž by ovšem následující úvahy byly omezovány na nějaké teoretické zdůvodnění, lze nicméně konstatovat, že jestliže byl v průběhu adiční polymerace jako poslední do rostoucího polymerního řetězce zabudován stericky bráněný monomer, potom dalším zabudovaným monomerem musí být ethylen nebo stericky bráněný monomer, který se však do polymerního řetězce zabuduje obráceně, tj. způsobem „pata-pata“. Tato situace je zobrazena v následujícím reakčním schématu, ve kterém

M znamená katalytické kovové centrum,

HG znamená stericky bráněnou skupinu,

P znamená narůstající polymerní řetězec:



V průběhu polymerační reakce může být ethylen zabudován do narůstajícího polymerního řetězce v libovolném časovém okamžiku. Potom, co byl do narůstajícího polymerního řetězce obráceně, to znamená způsobem „pata-pata“, zabudován stericky bráněný monomer, musí být již dalším zabudovaným monomermem ethylen, neboť vložení dalšího stericky bráněného monomeru na tomto místě by znamenalo umístění dalšího stericky bráněného substituentu těsněji než by to odpovídalo minimálnímu oddělení těchto substituentů, jak to již bylo diskutováno v předcházejícím textu. Důsledkem uvedených polymeračních pravidel je to, že katalyzátor podle vynálezu nehomopolymeruje výraznou měrou styren, zatímco dochází k rychlé polymeraci směsi styrenu a ethyleny, přičemž může být dosaženo vysokého obsahu styrenu (až 50 molárních procent styrenu) styrenu v resultujících kopolymerech styrenu a ethyleny.

Jako další pokus o ilustraci popisu kopolymeru alfa-olefinu a stericky bráněného monomeru podle vynálezu byl k výpočtu očekávaného ^{13}C nukleárního magnetického rezonančního spektra polymerního produktu použit počítačový model polymerační reakce. Počítačový program používající nahodilý číselný generátor určil, kdy bude do narůstajícího polymerního řetězce zabudován alfa-olefin a kdy do něj bude zabudován stericky bráněný monomer a potom vypočetl počet každého z obou typů ^{13}C -NMR-signalů odpovídajících vždy danému typu zabudování.

Polymery byly generovány počítačem až bylo dosaženo alespoň 10 000 uvedených zabudování monomeru a takto stanovené ^{13}C -nukleární magnetické rezonanční spektrum počítačového modelu bylo porovnáno se skutečným experimentálně stanoveným ^{13}C -nukleárním magnetickým rezonančním spektrem pseudo-statistického kopolymeru ethylenu a styrenu podle vynálezu.

Počítačové simulace polymeru a rezultujícího ^{13}C -nukleárního magnetického rezonančního spektra vypočteného pseudo-statistického kopolymeru ethylenu a styrenu byly provedeny podle zásady, že jestliže je posledně zabudovaným monomerem do narůstajícího polymerního řetězce styrenový monomer, potom dalším zabudovaným monomerem musí být ethylen nebo styren zabudovaný obráceným způsobem, tj. způsobem „pata-pata“. Optimální soulad mezi experimentálně zjištěnými a vypočtenými výsledky byl dosažen tehdy, jestliže se způsobem „pata-pata“ zabuduje do polymeračního řetězce přibližně 15 procent styrenu. Experimentálně zjištěné a vypočtené hodnoty ^{13}C -nukleárního magnetického rezonančního spektra takových pseudo-statistických kopolymerů ethylenu a styrenu, obsahujících 1,4; 4,8; 9,0; 13, 37 a 47 molárních procent styrenu, jsou zobrazeny na připojených obrázcích 4 až 9. Ve všech případech se experimentálně získané výsledky a vypočtené výsledky znamenitě shodují;

Počítačové simulace polymeru a rezultujícího ^{13}C -nukleárního magnetického rezonančního spektra kompletního statistického kopolymeru alfa-olefinu a stericky bráněného monomeru byly provedeny bez jakýchkoliv omezení pokud se týče vložení stericky bráněných monomerů. Jinak řečeno, jestliže byl posledním zabudovaným monomerem do narůstajícího polymerního řetězce stericky bráněný monomer, potom není bráněno další molekule tohoto stericky bráněného monomeru zabudovat se jako další monomerní jednotka do polymerního řetězce v případě, že statistický číselný generátor určil, že má být stericky bráněný monomer zařazen jako další monomer. V tomto případě vypočtené spektrum pro tyto kompletně statistické kopolymery nesouhlasí s odpovídajícím experimentálně stanoveným ^{13}C -nukleárním magnetickým rezonančním spektrem, což je zřejmé z připojeného obrázku 10, na kterém je znázorněno spektrum pro kopolymer ethylenu a styrenu obsahující 37 molárních procent styrenu.

Před vlastní polymerací prováděnou postupem podle vynálezu mohou být monomery a případně použitá rozpouštědla přečištěna vakuovou destilací a/nebo mohou být přečištěny uvedením do styku s molekulárními sítí, oxidem křemičitým (silika) nebo oxidem hlinitým (alumina) za účelem odstranění obsažených nečistot. Kromě toho mohou být k odstranění nečistot použity reaktivní purifikační činidla, jakými jsou například trialkylhliníkové sloučeniny, alkalické kovy a slitiny kovů, zejména slitina sodíku a draslíku.

Mezi vhodné vinylidenové aromatické monomery, které je možno použít v rámci vynálezu, je možno zařadit styren, a rovněž i alfa-methylstyren, deriváty styrenu substituované na kruhu alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinou, jakými jsou například orto-, meta- a para-methylstyren nebo jejich směsi, styreny substituované na kruhu halogenem nebo halogeny, vinylbenzocyklobutany a divinylbenzen. Výhodným vinylidenovým aromatickým monomerem je styren.

Při polymeraci vinylidenových aromatických monomerů nebo stericky bráněných alifatických vinylidenových sloučenin a olefinů se uvedené monomery kombinují s výhodou v takovém množství, že rezultující polymer obsahuje alespoň 1,0 molární procento, výhodněji 1,5 až méně než 50 molárních procent, ještě výhodněji 5,0 až 48 molárních procent a nejvýhodněji 8,0 až 47 molárních procent vinylidenového aromatického monomeru (nebo stericky bráněné alifatické vinylidenové sloučeniny). Uvedená polymerace se s výhodou provádí při tlaku v rozmezí od atmosférického tlaku (to znamená 0,1 MPa) do tlaku 100 MPa a při teplotě pohybující se v teplotním rozmezí od 30 do 200 °C. Při polymeraci prováděné při teplotě, která je vyšší než teplota autopolymerace jednotlivých monomerů, může rezultující polymer obsahovat malá množství homopolymerových polymeračních produktů, které vznikly radikálovou polymerací na bázi volných radikálů.

Některé polymery připravené postupem podle vynálezu, zejména kopolymery ethylenu a alfa-olefinu jiného než ethylen, mají jedinečné rheologické vlastnosti. Zejména bylo zjištěno, že polymery uvedeného typu (dále označované jako elastické polyethyleny – Elastic Polyethylenes – EIPE) jsou méně newtonovské než lineární polyethylenové polymery připravené běžným způsobem s obdobným obsahem olefinu. Tyto polymery mají vyšší hodnoty modulu pružnosti, zejména při vyšších hodnotách indexu toku taveniny, v porovnání s obdobnými běžně vyráběnými polymery. Tyto vlastnosti činí z těchto polymerů obzvláště vhodné materiály pro výrobu fólií, filmů, napěněných produktů a tvarovaných produktů, jako například výrobků získaných vyfukovacím tvarováním. Výše uvedená skutečnost je detailněji definována odkazem na obrázek 11, ve kterém je komplexní viskozita η^* , měřená v popisech (1 Poise = 0,1 Pa.s) při teplotě 190 °C, vynesena v závislosti na stříhové rychlosti ω , měřené v radiánech za sekundu, pro typický EIPE-kopolymer ethylenu a 1-oktenu podle vynálezu. Směrnice této křivky naznačuje, že tavenina je vysoce newtonovská. V grafu na uvedeném obrázku jsou použity následující hodnoty komplexní viskozity a stříhové rychlosti:

Komplexní viskozita (η^*)	Stříhová rychlost (ω)
$1,962 \times 10^5$	0,0100
$1,511 \times 10^5$	0,01585
$1,115 \times 10^5$	0,02512
$8,292 \times 10^4$	0,03981
$6,322 \times 10^4$	0,06310
$4,920 \times 10^4$	0,10000
$3,956 \times 10^4$	0,15850
$3,230 \times 10^4$	0,2512
$2,713 \times 10^4$	0,3981
$2,293 \times 10^4$	0,6310
$1,966 \times 10^4$	1,0000
$1,701 \times 10^4$	1,5850
$1,464 \times 10^4$	2,5120
$1,265 \times 10^4$	3,9810
$1,088 \times 10^4$	6,310
$9,336 \times 10^3$	10,000
$7,964 \times 10^3$	15,850
$6,752 \times 10^3$	25,120
$5,677 \times 10^3$	39,810
$4,721 \times 10^3$	63,100
$3,854 \times 10^3$	100,000

V grafu na obrázku 11 jsou rovněž vyneseny hodnoty tangenty δ téhož EIPE-polymeru. Tato hodnota tangenty δ je bezrozměrná hodnota a vypočte se dělením viskózního modulu modulem pružnosti. V grafu na uvedeném obrázku jsou použity následující hodnoty tangenty δ a stříhové rychlosti:

Tangent δ	Stříhová rychlost (ω)
0,5526	0,01000
0,5231	0,01585
0,5771	0,02512
0,6597	0,03981
0,7971	0,06310
0,9243	0,10000
1,080	0,15850
1,243	0,2512
1,381	0,3981

1,543	0,6310
1,615	1,0000
1,690	1,5850
1,729	2,5120
1,737	3,9810
1,718	6,310
1,677	10,000
1,620	15,850
1,552	25,120
1,475	39,810
1,398	63,100
1,315	100,000

Z hlediska zlepšení provozních charakteristik při aplikacích zahrnujících vyfukování z taveniny je výhodné, když hodnota tangenty leží v rozmezí od 0,1 do 3,0 pro stříhové rychlosti mezi 0,01 a 100 radiány za sekundu.

5

Další vlastnosti EIPE-polymerů je ilustrována odkazem na obrázek 12, na kterém jsou hodnoty modulu pružnosti, měřené v dyn/cm^2 (G') při 0,1 radiánu za sekundu a teplotě 190 °C, vyneseny pro některé EIPE-kopolymery ethylenů a 1-oktenu v závislosti na indexu toku taveniny. Přitom byly použity kopolymery získané v dále uvedených příkladech 6, 7, 9–11, 13–17, 19–21, 25 a 26. V grafu na použitém obrázku jsou použity následující hodnoty indexu taveniny a modulu pružnosti:

10

Index toku taveniny	Modul pružnosti
0,10	98 760
0,15	35 220
0,18	35 920
0,22	14 270
0,45	11 140
1,72	3003
2,46	10 620
3,34	4381
5,34	5858
6,38	10 480
10,12	5276
10,66	6222
16,28	2697
16,32	6612
18,42	9669
31,2	4516
31,53	5012
31,69	3238
41,02	2972

15

Za účelem porovnání jsou v grafu na obrázku 13 uvedeny typické hodnoty komplexní viskozity η^* (éta) a tangenty δ v závislosti na stříhové rychlosti pro polyethylenové polymery připravené obvyklým postupem.

20

Z předcházejících výsledků je zřejmé, že uvedené EIPE-polymery jsou charakterizovány vysokým modulem pružnosti v tavenině. Tyto pryskyřice typu EIPE mají index toku taveniny (I_2), ASTM-1238, postup A, podmínka E) menší než 200, s výhodou menší než 125 a nejvýhodněji menší než 50, a modul pružnosti těchto EIPE-polymerů je vyšší než 1000 dyn/cm^2 ,

výhodněji vyšší než 2000 dyn/cm². Všechna výše uvedená rheologická měření byla provedena standardními technikami, popsány v publikaci : *H. A. Barnesem a kol. v Introduction to Rheology, Elsevier Publishing Inc., 1989*. Hustoty uvedených polymerů se normálně pohybují v rozmezí od 0,85 do 0,97 g/ml, s výhodou v rozmezí od 0,89 do 0,97 g/ml. Jejich distribuce molekulové hmotnosti (Mw/Mn) jsou vyšší než 2 a výhodně leží v rozmezí od 3,0 do 10,0. Uvedené polymery mají typické hodnoty teploty tání v rozmezí od 50 do 135 °C.

Výhodné polymery navíc demonstrují vlastnosti homogenních polymerů, definované v patentu Spojených států amerických US 3 645 992, tzn. ethylenových kopolymerů, majících v podstatě statistickou distribuci jednotlivých komonomerů v dané molekule a v podstatě stejný poměr ethylen/komonomer ve všech molekulách. Polymery připravené při zvýšených polymeračních teplotách, zejména při teplotách vyšších než 130 °C, mohou vykazovat heterogenní křivku tání. Polymery podle vynálezu jsou dále charakterizovány vysokou čistotou a číroostí. Tyto polymery mají lepší optické vlastnosti, zejména nižší stupeň zákalu, než obvyklé ethylenové polymery, což z polymerů podle vynálezu činí vhodné materiály pro výrobu fólií a pro výrobu produktů vstřikováním.

Kromě toho bylo zcela překvapivě zjištěno, že tyto polymery obsahující olefin a vinylidenový aromatický monomer, zejména ethylen a styren, mají elastomerní vlastnosti. Takové polymery jsou mimořádně vhodné pro použití v kombinaci s termoplastickými elastomery a zejména pro modifikaci rázové houževnatosti termoplastických a termosetových polymerů, včetně bitumenů, adheziv a elastomerních tavenin.

Polymery podle vynálezu mohou být modifikovány obvyklými o sobě známými postupy, zejména roubováním, zesítováním, hydrogenací a obměnou funkčních skupin nebo jinými reakcemi, které jsou pro odborníky v daném oboru běžně známy. Konkrétně je možno uvést, že v případě polymerů obsahujících vinylidenaromatickou, vinylcyklohexenovou nebo 1,4-hexadienovou funkční skupinu, mohou být tyto polymery snadno sulfonovány nebo chlorovány za vzniku odpovídajících funkčních derivátů. Kromě toho jsou polymery na bázi vinylcyklohexenu snadno zesítovatelné reakcí s nenasyčenou kruhovou funkční skupinou.

Polymery podle vynálezu, a to jak v modifikované nebo nemodifikované formě, mohou být smíchávány se syntetickými nebo přírodními polymery za účelem získání směsí s požadovanými vlastnostmi. V této souvislosti je možno konkrétně uvést, že s polymery podle vynálezu mohou být zejména smíchávány polyethylen, kopolymer ethylenu a alfa-olefinu, polypropylen, polystyren, kopolymer styrenu a akrylonitrilu (včetně jejich kaučukem modifikovaných derivátů), syndiotaktický polystyren, polykarbonát, polyamid, aromatický polyester, polyisokyanát, polyuretan, polyakrylonitril, silikon a polyfenylenoxidové polymery. Polymerní modifikační činidlo může být použito v množství od 0,1 do 99,0 % hmotnostních, výhodně v množství od 0,5 do 50 % hmotnostních.

Při obzvláště výhodném provedení podle vynálezu jsou uvedené polymery obsahující ethylen a styren elastomerní látky ve smyslu definice elastomerní látky uvedené v *ASTM Special Technical Bulletin č. 184*; taková látka může být při pokojové teplotě roztavena na dvojnásobek své délky, přičemž po uvolnění napětí, které jí roztahuje, se opětovně zkrátí na svoji původní délku.

Kromě toho, že polymery podle vynálezu mohou být použity pro modifikování syntetických termoplastických materiálů, mohou být tyto polymery použity také pro modifikaci asfaltových nebo bitumenových směsí. Pro tento účel jsou obzvláště vhodné polymery styrenu a ethylenu.

Výraz „bitumen“ může být obecně definován jako směs uhlovodíků přírodního nebo pyrogenního původu nebo kombinace obou těchto skupin látek, často doprovázené jejich nemetalickými deriváty, které mohou být plynné, kapalné, polopevné nebo pevné a které jsou obvykle rozpustné v sirouhlíku. V rámci vynálezu může být použit bitumen kapalné, polopevné nebo pevné

konzistence. Z obchodního hlediska se bitumen obecně omezuje na asfalty a dehty a smůly. Dále je uveden seznam bitumenických materiálů, které mohou být použity v rámci vynálezu.

(I) Asfalty

5

(1) Ropné asfalty

(A) přímo redukované asfalty

10

- (1) redukce za atmosférického nebo sníženého tlaku
- (2) vysrážené rozpouštědlem, jako například propanem

(B) Termické asfalty jako zbytky z krakovacích postupů na ropných plošinách

15

(C) Vzduchem dmýchané asfalty

- (1) přímo dmýchané
- (2) „katalyticky dmýchané“

20

(2) Přírodní asfalty

(A) s minerálním obsahem nižším než 5 procent

25

- (1) asfaltiny jako gilsonit, grafamit a odrůdy černého asfaltu
- (2) asfalty bermudského a jiného přírodního původu

(B) s minerálním obsahem vyšším než 5 %

30

- (1) horninové asfalty
- (2) asfalty trinidadského a jiného přírodního původu

(II) Smůly a jejich deriváty

(1) smolné zbytky z koksovacích pecí

35

(A) uhelné smůly redukované na volně tekoucí materiály RT-kvality pro vozovkové a silniční svršky

(B) dehtové smoly z uhlí redukované na teplotu měknutí

40

(2) zbytky z ostatních pyrogenních destilátů, jakými jsou vodní plyn, dřevo, rašelina, kosti, kalafuna, dehty odvozené od mastných kyselin.

45

Pro odborníky v daném oboru je velmi dobře známé, že hmotnostní průměr molekulové hmotnosti různých bitumenů se může měnit ve velmi širokém rozmezí, například v rozmezí od 500 do 10 000. Kromě toho se teplota měknutí rozličných druhů asfaltů mění například v rozmezí od 10 do 200 °C.

50

Ze všech možných použitelných typů asfaltů se s výhodou v rámci vynálezu používají ropné a přírodní asfalty, přičemž obzvláště výhodně použitelnými asfalty jsou ropné asfalty. Z těchto ropných asfaltů se výhodně používají uvedené termické asfalty.

Množství bitumenu použitého v kompozicích podle vynálezu výhodně činí 65 až 99 hmotnostních dílů, výhodně 80 až 98 hmotnostních dílů.

Příklady provedení

- 5 Kovové koordinační komplexy, katalyzátory vhodné k provedení adiční polymerace, postupy přípravy kovového koordinačního komplexu, stejně jako postup přípravy uvedených katalyzátorů a vlastní provedení adiční polymerace a přípravy kopolymeru, budou v dalším blíže vysvětleny s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezuji rozsah předmětného vynálezu.

10

Příklad 1

Postup přípravy (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

15

Příprava 1

Stupeň (a):

20

(Chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadi-2,4-enyl)silan.

- Podle tohoto postupu byl k roztoku obsahujícímu 21,5 gramu (což je 167 milimolů) dimethyldichlorsilanu ve 150 mililitrech tetrahydrofuranu ochlazenému na teplotu -40°C pomalu
 25 přidán roztok obsahující 8,00 gramů (55,6 milimolu) sodné soli 1,2,3,4-tetramethylcyklopentadienu v 80 mililitrech tetrahydrofuranu. Tato reakční směs byla potom ponechána ohřát na pokojovou teplotu, načež byla přes noc promíchávána. Potom bylo rozpouštědlo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Z extraktu byl potom pentan odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán výše uvedený produkt ve formě světle žlutého oleje.

30

Výtěžek produktu: 10,50 gramu (88,0 %).

^1H -nukleární magnetické rezonanční spektrum (C_6D_6) δ : 2,89 (s, 1H), 1,91 (s, 6H), 1,71 (s, 6H), 0,14 (s, 6H);

^{13}C -nukleární magnetické rezonanční spektrum (C_6D_6) δ 137,8, 131,5, 56,5, 14,6, 11,4, 0,81.

35

Stupeň (b):

(terc.butylamino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadi-2,4-enyl)silan

- 40 Podle tohoto provedení byl k roztoku obsahujícímu 13,00 gramů (60,5 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu ve 300 mililitrech tetrahydrofuranu v průběhu 5 minut přidán roztok obsahující 11,07 gramu (což je 151 milimolů) terc.butylaminu ve 20 mililitrech tetrahydrofuranu. Z tohoto roztoku se ihned vyloučila sraženina. Takto získaná
 45 kaše byla potom promíchávána po dobu 3 dnů, načež bylo odstraněno rozpouštědlo a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Ze zfiltrovaného extraktu byl potom odstraněn pentan za sníženého tlaku, přičemž byl získán výše uvedený produkt ve formě světle žlutého oleje.

Výtěžek produktu: 14,8 gramu (97,2 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

- 50 2,76 (s, 1H), 2,01 (s, 6H), 1,84 (s, 6H), 1,09 (s, 9H), 0,10 (s, 6H);

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

135,4, 133,2, 57,0, 49,3, 33,8, 15,0, 11,1, 1,3.

Stupeň (c):

Dilithium(terc.butylamido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silan.

- 5 Při provádění tohoto postupu byl k roztoku obsahujícímu 3,000 gramy (což je 11,98 milimolu) (terc.-butylamino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu ve 100 mililitrech etheru pomalu přidáváno 9,21 mililitru 2,6 M roztoku (23,95 milimolu) butyllithia ve směsném C₆-alkanovém rozpouštědle. Při tomto postupu se vytvořila bílá sraženina, přičemž takto získaná reakční směs byla promíchávána po dobu přes noc, načež byla zfiltrována. Získaný pevný podíl
10 byl několikrát promyt etherem, načež se tento podíl vysušil za sníženého tlaku, přičemž byl získán výše uvedený produkt ve formě bílého prášku.

Výtěžek produktu: 3,134 gramu (99,8 %).

15 Stupeň (d)

(Terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid.

- 20 Podle tohoto provedení bylo ke zmraženému (na teplotu -196°C) tetrahydrofuranu přidáno 0,721 gramu (3,8 milimolů) chloridu titaničitého. Reakční směs takto získaná byla ponechána ohřát na teplotu -78°C (lázeň se suchým ledem). K takto vzniklému žlutému roztoku byl potom pomalu přidáván roztok obsahující 1,000 gram (3,80 milimolu) dilithium(terc.butylamido)dimethyl-(tetramethylcyklopentadienyl)silanu ve 30 mililitrech tetrahydrofuranu. Tento roztok byl potom ponechán ohřát na pokojovou teplotu, načež byl promícháván po dobu přes noc. Z rezultujícího
25 velmi tmavého roztoku bylo potom odstraněno rozpouštědlo. Získaný zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Ochlazením v razniče bylo dosaženo oddělení značně rozpustného tmavého červenohnědého materiálu od světle žluto-zeleného krystalického pevného podílu. Tento pevný podíl byl potom odfiltrován a rekrystalován z pentanu, přičemž byl získán olivově zelený produkt.

- 30 Výtěžek produktu: 0,143 gramu (10,2 %).

¹H NMR spektrum (C₆D₆) δ :

2,00 (s, 6H), 1,99 (s, 6H), 1,42 (s, 9H), 0,43 (s, 6H);

¹³C NMR spektrum (C₆D₆) δ :

- 35 140,6, 137,9, 104,0, 62,1, 32,7, 16,1, 13,0, 5,4.

Příprava 2

- 40 Podle tohoto provedení byly použity 4,0 mililitry 2,0 M isopropylmagnesiumchloridu v diethyletheru, přičemž tento podíl byl v sušícím boxu zaveden do 100 mililitrové baňky. Ether byl potom odstraněn za sníženého tlaku, přičemž v baňce zbyl bezbarvý olej. K tomuto oleji bylo potom přidáno 20 mililitrů směsi toluenu a tetrahydrofuranu (v objemovém poměru 4 : 1) a potom ještě 0,97 gramu (terc.butylamino)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu. Takto
45 vzniklý roztok byl potom zahříván při teplotě varu pod zpětným chladičem (reflux). Po 8 až 10 hodinách se začala tvořit bílá sraženina. Po zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem, které bylo prováděno po dobu celkem 27 hodin, byl takto získaný roztok ochlazen a těkavé podíly byly odstraněny za sníženého tlaku. Bílý pevný zbytek byl potom rozetřen a suspendován v pentanu a potom zfiltrován. Tímto způsobem byl získán bílý prášek produktu tvořeného
50 Me₄C₅SiMe₂N-terc.-BuMg₂Cl₂(THF)₂.

Výtěžek produktu: 1,23 gramu (62 %).

- Potom bylo 0,50 gramu TiCl₃(THF)₃ v sušárně suspendováno v 10 mililitrech tetrahydrofuranu.
55 K takto získané suspenzi bylo potom přidáno 0,69 gramu pevného Me₄C₅SiMe₂N-terc.-

BuMg₂Cl₂(THF)₂, což má za následek barevnou změnu produktu z bleděmodré do tmavě purpurového zbarvení. Po 15 minutách bylo k tomuto roztoku přidáno 0,35 gramu chloridu stříbrného. Barva roztoku začala bezprostředně světlat až k dosažení světle žluto-zeleného zbarvení. Po jedné hodině a 30 minutách byl tetrahydrofuran odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán žlutozelený pevný produkt. K tomuto produktu bylo potom přidáno 20 mililitrů toluenu, takto získaná směs byla zfiltrována a ze získaného filtrátu byl odstraněn toluen za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán žluto-zelený mikrokrystallický produkt.

Výtěžek produktu: 0,51 g /kvantitativní výtěžek/.

Identita takto získaného produktu byla prokázána ¹H-nukleárním magnetickým rezonančním spektrem, ze kterého vyplývá, že se jedná o (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid.

¹H-NMR spektrum (C₆D₆) δ:
1,992 (s), 1,986 (s), 1,414 (s), 0,414 (s).

Příprava 3

Podle tohoto provedení bylo do baňky obsahující 35 mililitrů zmrazeného (na teplotu -196 °C) tetrahydrofuranu přidáno 0,72 gramu (což je 3,80 milimolu) chloridu titaničitého. Takto získaná směs byla potom ponechána ohřát na teplotu -78 °C (lázeň se suchým ledem). K této směsi byl potom pomalu přidán roztok obsahující 1,0 gram (což je 3,80 milimolu) dilithium(terc.butylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silan v tetrahydrofuranu. Takto získaný žlutý roztok byl potom ponechán ohřát na pokojovou teplotu, načež byl promícháván po dobu přes noc. Z takto získaného roztoku bylo potom odstraněno rozpouštědlo, přičemž byl získán tmavě zbarvený zbytek, který byl potom extrahován pentanem a zfiltrován. Po dvojnásobné rekrytalizaci z pentanu při teplotě -35 až -40 °C byl získán produkt (C₅Me₂SiN-terc.-Bu)TiCl₂ ve formě tmavě nazelenale-žlutého krystalického materiálu.

Identifikace tohoto produktu byla potvrzena ¹³C- a ¹H-NMR spektrem.

Příprava 4

Podle tohoto provedení byly použity 2,0 gramy TiCl₃(THF)₃ (což je 5,40 milimolů), přičemž tato látka byla v sušicím boxu suspendována ve 40 mililitrech tetrahydrofuranu. K takto získané suspenzi bylo potom přidáno 1,42 gramu (5,39 milimolu) dilithium(terc.butylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu, což mělo za následek bezprostřední ztmavnutí reakční směsi do tmavě modrého zbarvení. Po 90 minutovém míchání bylo přidáno 0,84 gramu (5,86 milimolu) chloridu stříbrného. Takto připravená reakční směs začala bezprostředně světlat až do dosažení červeno-oranžového zbarvení. Po 90 minutovém míchání byl tetrahydrofuran odstraněn za sníženého tlaku. K takto získanému zbytku bylo potom přidáno 50 mililitrů diethyletheru, načež byl potom tento roztok zfiltrován a z filtrátu byly odstraněny těkavé podíly za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid.

Výtěžek produktu: 1,91 gramu.

¹H-NMR spektrum (C₆D₆) δ:
1,992 (s), 1,987 (s), 1,415 (s), 0,415 (s).

Polymerace

5 Polymerace směsi styrenu a ethylenu byla podle tohoto postupu prováděna tak, že se v manipulačním boxu opatřeném rukávnický smísilo v injekčním tanku 1,65 mililitru 10% roztoku methylaluminoxanu v toluenu s roztokem obsahujícím 45 mililitrů toluenu a 50 mililitrů styrenu. Uvedený tank byl zhotoven z nerezavějící oceli. Ve druhém injekčním tanku bylo k 2,5 mililitru toluenu přidáno 250 μ l 0,010 M roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu. Oba injekční tanky byly potom neprodyšně uzavřeny, vyjmuty z uvedeného manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů

10 z nerezové oceli. Tato tlaková nádoba byla potom evakuována a propláchnuta argonem.

Do uvedené tlakové nádoby byl potom zaveden roztok obsahující styren, toluen a methylaluminoxan (MAO), který byl v této nádobě zahříván při teplotě 89 °C a při tlaku ethylenu 620 kPa. Zahřívání bylo prováděno za míchání. Potom se do tlakové nádoby přidal

15 katalyzátorový roztok a tlak ethylenu byl zvýšen na hodnotu 1275 kPa a potom byl tento tlak regulován v rozmezí od 1240 do 1275 kPa. V důsledku probíhající exotermické reakce se teplota v reaktoru zvýšila na 95 °C. V dalším postupu se potom tato teplota snížila na 90 °C a po zbylém průběhu polymerační reakce byla udržována v rozmezí od 90 do 92 °C.

20 Po jedné hodině byl přívod ethylenu přerušen. Reaktor byl odvzdušněn na atmosférický tlak a ochlazen na teplotu 30 °C, načež byl přidán methanol. Takto získaný produkt byl potom izolován, promyt methanolem a zbylá rozpouštědla byla odstraněna za sníženého tlaku při teplotě 120 °C, přičemž byl získán konečný kopolymer.

25 Výtěžek kopolymeru: 9,02 .

¹³C-NMR spektrum tohoto produktu prokázalo, že se jedná o statistický kopolymer styrenu (15,2 molárního procenta) a ethylenu. Uvedené spektrum nevykazuje píky odpovídající polystyrenu.

30

Příklad 2

Polymerace olefinu

35

Podle tohoto postupu bylo v dávkovacím tanku z nerezavějící oceli smíseno 5 mililitrů 1 M roztoku triethylhliníku ve směsi alkanových rozpouštědel obsahujících až 6 atomů uhlíku a 0,5 mililitru 0,01 M roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu v toluenu. Tento titanový katalyzátor a triethylhliníkový kokatalyzátorový

40

45

Výtěžek polymeru: 15,7 gramu.

Příklad 3

Homopolymerace ethylenu

- 5 Podle tohoto provedení bylo použito manipulačního boxu opatřeného rukávniky, ve kterém bylo pod atmosférou argonu do injekčního tanku z nerezavějící oceli přidán 0,010 M roztok (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu ve 2,5 mililitru toluenu. Ve druhém injekčním tanku bylo k 92 mililitrům toluenu přidáno 5,0 mililitrů 1,0 M roztoku methylaluminoxanu (MAO) v toluenu. Oba tanky byly potom neprodyšně uzavřeny,
- 10 vyjmuty z manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů. Uvedená tlaková nádoba byla evakuována a propláchnuta argonem a potom ethylenem. Do takto propláchnuté tlakové nádoby byl potom přidán kokatalyzátorový roztok a obsah této tlakové nádoby byl potom zahříván na teplotu 89 °C při tlaku ethylenu 620 kPa. Do tohoto reaktoru byl potom přidán katalyzátorový roztok. V důsledku probíhající exotermické reakce teplota reakční směsi stoupla v několika sekundách na 109 °C. Tlak ethylenu byl potom udržován v tlakovém rozmezí od 1240 do 1275 kPa. Po 30 minutách byla teplota v reaktoru zvýšena na asi 110 °C, načež stoupla spotřeba ethylenu. Po jedné hodině byl přívod ethylenu přerušen, reaktor byl odvzdušněn na atmosférický tlak a jeho obsah byl ponechán vychladnout. Tato taková nádoba byla potom otevřena, její obsah byl rychle ochlazen methanolem a polymer byl izolován. Po
- 20 odstranění těkavých složek byl získán finální polyethylen.

Výtěžek produktu: 24 gramů.

25 Příklad 4

Kopolymerace ethylenu a styrenu.

- Podle tohoto postupu bylo použito manipulačního boxu opatřeného rukávniky, ve kterém bylo
- 30 použito atmosféry argonu, a v tomto prostoru bylo smíšeno v injekčním tanku opatřeném na obou koncích kuličkovým ventilem a zhotoveným z nerezavějící oceli, 8,0 mililitru roztoku methylaluminoxanu (MAO) (15-ti procentní roztok) v toluenu se 150 mililitry směsi alkanových rozpouštědel, načež bylo přidáno 500 mililitrů styrenu. V jiném injekčním tanku bylo do 2 mililitrů toluenu přidáno 20 μ molů anilidodimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitanium-
- 35 dichloridu v toluenu.

- Oba injekční tanky byly potom neprodyšně utěsněny, vyjmuty z uvedeného manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů z nerezavějící oceli. Tato tlaková nádoba byla evakuována a propláchnuta argonem. Potom byl do této tlakové nádoby zaveden obsah
- 40 prvního injekčního tanku, obsah byl ohřát za míchání na teplotu 90 °C, načež bylo prováděno sycení ethylenem o tlaku 1240 kPa. Potom byl do této tlakové nádoby přidáván katalyzátorový roztok z druhého injekčního tanku. Ethylen byl potom přiváděn podle potřeby při tlaku 1240 kPa. Po 60 minutách byl přívod ethylenu přerušen. Obsah reaktoru byl ochlazen na teplotu 30 °C, reaktor byl odvzdušněn na atmosférický tlak, načež byla reakční směs zpracována okyseleným
- 45 methanolem. Takto získaný roztok byl potom z reaktoru odveden do nádoby obsahující malé množství antioxidantního činidla. Takto vyrobený polymer byl potom vysušen za sníženého tlaku.

Výtěžek polymeru: 26,6 gramu.

Index toku taveniny (I_2): 26,6.

50

Pomocí ^{13}C -NMR bylo prokázáno, že finální polymer obsahoval 47 molárních procent (76 hmotnostních procent) styrenu. V polymeru nebyly pozorovány isotaktické, ataktické nebo syndiotaktické sekvence.

55

Příklad 5

Kopolymerace ethylenu a styrenu

- 5 Podle tohoto příkladu byly připraveny kopolymery styrenu a ethylenu s různým obsahem styrenu, přičemž bylo v podstatě použito stejného postupu jako v příkladu 4. V případech, kdy není výslovně uveden jiný katalyzátor, byl použitým katalyzátorem (terc.butylamido)dimethyl-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid. Methylaluminoxanový kokatalyzátor (MAO) byl použit v množství nezbytném k dosažení atomového poměru Al : M rovným 1000 :
- 10 1. Reakční podmínky jsou uvedeny v následující tabulce I.

Tabulka I

Pokus	Komplex (mg)	Teplota t (°C)	Rozpouštědlo ^b , množství (ml)	Tlak ethylenu (kPa)
1	0,92	90	T, 50	1240
2	2,50	90	T, 138	1240
3	2,20	90	T, 160	1240
4	2,20	90	T, 204	1240
5	3,70	90	I, 350	1515
6	3,70	90	I, 525	1515
7	3,70	90	I, 600	1515
8	3,70	90	I, 440	1515
9	1,90	90	I, 650	1515
10	1,90	90	I, 650	1515
11	2,20	90	T, 180	1240
12 ^a	2,30	90	T, 180	1240

15

Tabulka I - pokračování

Pokus	Styren (ml)	Doba (hod.)	Výtěžek (gramy)	Mol. % styrenu	Mw	Mw/Mn
1	50	1,0	9	15,2	14 7000	2,5
2	138	2,0	29	18,4	65 100	2,7
3	80	2,0	27	11,7	70 100	2,6
4	36	2,0	30	8,1	72 300	2,5
5	350	1,0	57	10,3	121 000	2,8
6	175	0,75	70	6,8	304 000	2,6
7	100	0,33	46	4,8	180 000	2,6
8	260	0,33	43	9,0	172 000	2,5
9	50	0,5	12	2,5	113 000	3,2
10	50	0,5	40	2,8	154 000	2,6
11	60	2,0	30	13,3	78 600	3,1
12	60	2,0	11	37,0	—	—

20 Poznámky:

^a použitým katalyzátorem byl (fenylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlor

^b T = toluen

I = směs alkanů

25

Příklady 6 až 27

- V těchto příkladech bylo postupováno tak, že se do čtyřlitrového autoklávu vložilo 2000 mililitrů rozpouštědla, což byla směs alkanů (Isopar-E) a potom 1-okten v různých množstvích. Použitým katalyzátorem byl (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitanium-dichlorid rozpuštěný v toluenu. Jako kokatalyzátor byl použit 10% roztok methylaluminoxanu (MAO) v toluenu. V případě potřeby byl přidán vodík pod tlakem ze 100 mililitrové nádoby, přičemž účelem bylo dosažení tlaku odpovídajícího provoznímu tlaku reaktoru. Reaktor byl naplněn rozpouštědlem, 1-oktenem, a methylaluminoxanem (MAO), obsah reaktoru byl zahřát na reakční teplotu a reaktor byl potom natlakován k dosažení tlaku 3100 kPa ethylenem až do okamžiku, kdy bylo dosaženo nasycení roztoku. Potom byl případně do reaktoru přiveden pod tlakem vodík, načež byl přidán katalyzátorový roztok. Po 10 minutách byl roztok z reaktoru odveden do nádoby obsahující malé množství antioxidačního činidla (Irganox 1010, který je komerčně k dispozici u firmy Ciba-Geigy). Získaný polymer byl potom vysušen za sníženého tlaku. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II.

Tabulka II

Příklad	Teplota v reaktoru (°C)	Okten (ml)	ΔH_2 (kPa) ^a	Katalyzátor (mmoly)	Al:Ti ^b	Výtěžek polymeru (g)
6	140	300	0	0,02	500:1	182
7	160	300	0	0,02	500:1	61
8	140	300	690	0,02	500:1	157
9	160	300	690	0,02	500:1	58
10	140	150	345	0,02	500:1	128
11	160	150	345	0,02	500:1	90
12	140	450	345	0,02	500:1	148
13	160	450	345	0,02	500:1	55
14	150	150	0	0,02	500:1	75
15	150	150	690	0,02	500:1	85
16	150	450	0	0,02	500:1	107
17	150	450	690	0,02	500:1	85
18	150	300	345	0,02	500:1	100
19	150	300	345	0,02	500:1	93
20	150	300	690	0,02	500:1	115
21	130	150	345	0,02	500:1	166
22	130	150	345	0,02	250:1	147
23	130	150	345	0,02	100:1	83
24	110	150	345	0,01	250:1	98
25	120	300	345	0,02	250:1	123
26	110	450	345	0,02	250:1	145
27	110	300	345	0,02	250:1	160

Příklad II – pokračování

5

Příklad	Mw	Mn	Mw/Mn	Teplota tání(°C)	Hustota (g/ml)	Index toku taveniny ^c
6	—	—	—	91	0,9063	1,72
7	50 900	12 800	3,98	95 ^d	0,9177	16,28
8	57 500	14 900	3,86	96	0,9175	7,91
9	38 500	10 700	3,60	100 ^d	0,9230	31,69
10	66 500	17 400	3,82	105	0,9174	3,34
11	53 000	13 400	3,96	106 ^d	0,9317	10,66
12	71 700	17 100	4,19	86	0,9010	3,84
13	42 500	11 400	3,73	90 ^d	0,9045	34,20
14	71 700	16 500	4,35	108	0,9265	2,46
15	44 900	13 400	3,35	108	0,9261	18,42
16	62 500	14 800	4,22	92 ^d	0,9090	5,34
17	58 200	12 900	4,51	124	0,9516	6,38
18	51 000	14 000	3,64	95 ^d	0,9130	13,62
19	53 700	14 700	3,65	96 ^d	0,9121	10,12
20	43 000	14 200	3,03	95 ^d	0,9118	31,53
21	105000	23200	4,53	109	0,9198	0,18
22	136000	29400	4,63	110	0,9197	0,15
23	146000	26300	5,55	105	0,9153	0,15
24	161000	42000	3,83	106	0,9140	0,15
25	112000	28,500	3,93	89	0,9016	0,45
26	130000	37400	3,48	76	≤0,9000	0,22
27	141000	35600	3,96	82	≤0,9000	0,15

Poznámky:

^a parciální tlak vodíku^b ekvivalentní poměr při molekulové hmotnosti methylaluminoxanu MAO 5810 ^c I₂, ASTM D-1238, Postup A, podmínka E.

Příklady 28 až 42

15 V těchto příkladech byl v podstatě se opakován postup podle příkladů 11 až 32 s tím rozdílem, že byl použit reaktor o objemu 2000 mililitrů. Použitým katalyzátorem byl (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid (2 mililitry 0,005 M roztoku v toluenu, 10 μ molů). Použitým kokatalyzátorem byl 15% roztok methylaluminoxanu v toluenu (2 mililitry, Al:Ti = 500). Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce III.

20

Tabulka III

Příklad	Teplota (°C)	ΔH_2 (kPa) ^a	1-okten (moly)	Polymer (gramy)	Index toku taveniny ^b	Hustota
28	100	170	1,59	70,0	<0,1	0,8700
29	80	170	1,59	67,0	<0,1	0,8672
30	90	170	1,85	98,2		0,8582
31	100	170	2,12	118,3	0,96	0,8575
32	100	345	1,85	131,9	7,48	0,8552
33	80	170	2,12	139,3	0,93	0,8528
34	90	0	1,59	104,4	0,25	0,8594
35	90	345	2,12	133,1		0,8556
36	90	170	1,85	130,2		0,8550
37	100	0	1,85	110,0	0,66	0,8570
38	90	170	1,85	141,0		0,8545
39	80	345	1,85	161,2	5,44	0,8525
40	80	0	1,85	118,1	0,48	0,8536
41	90	0	2,12	150,8	3,12	0,8516
42	90	345	1,59	136,7	3,43	0,8578

^a Parciální tlak vodíku5 ^b I₂, ASTM D-1238, Postup A, podmínka E

Příklady 43 až 52

10 Postup polymerace olefinu

Podle těchto příkladů byly ethylen a/nebo ethylen/-1-okten polymerovány jako homopolymer nebo kopolymer přidáním roztoku příslušného katalyzátoru v kombinaci s methylaluminoxanem (MAO) nebo triethylhliníkem (methylaluminoxan nebo triethylhliník je zde použit jako

15 kokatalyzátor) do třílitrové tlakové nádoby z nerezavějící oceli obsahující rozpouštědlo, směs alkanů obsahujících 6 atomů uhlíku/1-okten (v různých poměrech). Polymerace byla potom prováděna za tlaku ethylenu 3100 kPa při teplotě 150 °C (nebo při teplotě 175 °C v případech, kdy je to výslovně uvedeno) po dobu 10 minut. Tlak ethylenu byl udržován konstantní a průtokoměr měřil spotřebu ethylenu. Rezultující polymer byl potom z tlakové nádoby odveden a

20 vysušen za sníženého tlaku přes noc při teplotě 90 °C. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce IV.

Tabulka IV

Příklad	Katalyzátor ^{a,b}	Rozpouštědlo/okten ^c	Hmotnost polymeru (g)
43	Ti	1/1	61,1
44	Ti	2/0,3	48,7
45	Ti	1/1	41,5
46	Ti	2/0	15,6
47	Ti	1/1	47,5
48	Ti	2/0,3	75,0
49	Ti	2/0,3	75,0
50	Ti	1/0	15,6
51	Ti	2/0,15	19,9
52	Ti	2/0,15	34,5

Příklad	Index toku taveniny (I ₂)	Mw	Mn	Mw/Mn
43	79,0	45 600	9100	5,01
44	1,7	88 300	101 000	8,74
45	137,6	36 300	9950	3,68
46	4,4	—	—	—
47	25,8	54 000	108 000	5,00
48	56,3	44 400	12 100	3,67
49	56,9	44 700	9800	4,56
50	—	—	—	—
51	—	—	—	—
52	1,0	—	—	—

Poznámka:

- ^a Ti = (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid
^b Poměr kov/Al = 1/1000 při molekulové hmotnosti methylaluminoxanu (MAO) 58
^c Litry každé z uvedených látek
^d Jako kokatalyzátor použít triethylhliník; poměr kov/Al = 1 : 1000

10 Příklad 53

Postup přípravy (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

- 15 Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu pod atmosférou dusíku v 50 ml Erlenmayerově baňce suspendováno 0,100 gramu dehydroxylovaného oxidu křemičitého (silika) (koncentrace skupin OH je rovna asi 1 milimol/gram SiO₂) ve 20 mililitrech rozpouštědla, kterým byla směs alkanů obsahujících 6 atomů uhlíku. Z této suspenze byl injekční stříkačkou odebrán 1,0 mililitr, který byl spojen v baňce s kulatým dnem o objemu 5 mililitrů s 1,10 mililitru 0,011 M toluenového
- 20 roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu, načež byla takto získaná reakční směs promíchávána po dobu 12 hodin. Potom se k tomuto roztoku obsahujícím oxid křemičitý (silika) přidalo 6,7 mililitru roztoku methylaluminoxanu v toluenu o koncentraci 10 % hmotnostních.

25 Polymerace

- Polymerace byla potom provedena tak, že byla do tlakové nádoby o objemu 3 litry z nerezavějící oceli obsahující 2 litry směsného alkanového rozpouštědla přidána pod tlakem výše uvedená suspenze obsahující titan, oxid křemičitý (silika) a methylaluminoxan. Polymerace byla
- 30 prováděna za tlaku ethylenu 3100 kPa při teplotě 150 °C po dobu 10 minut. Tlak ethylenu byl udržován konstantní, přičemž spotřebu ethylenu byla měřena pomocí hmotového průtokoměru. V tomto postupu byla tato spotřeba ethylenu 26,7 gramu. Roztok polymeru byl potom z tlakové nádoby odveden a polyetylen byl izolován po vysušení probíhajícím po dobu přes noc za sníženého tlaku při teplotě 90 °C.

35

Výtěžek polymeru: 30 gramů.

Příklad 54

40

Postup přípravy (2-methoxyfenylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

Postup přípravy ((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(2-methoxyfenyl)aminu.

- 5 Podle tohoto postupu bylo ke 1,3 gramu (5,9 milimolu) ((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)chloridu v 50 mililitrech tetrahydrofuranu přidáno 0,86 gramu (5,9 milimolu) 2-methoxyanilidu sodného. Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován pentanem. Takto získané pentanové extrakty byly potom spojeny a tento spojený podíl extraktů byl
10 zfiltrován a zahuštěn, přičemž byla získána světle žlutá kapalina.

Výtěžek produktu: 1,4 gramu (79 %).

¹H-NMR spektrum (benzen-d₆) δ:

- 6,91 (m, 2,2), 6,74 (m, 1,1), 6,57 (d, 1,1, J = 9), 4,25 (s, 1), 3,32 (s, 6,7), 1,93 (s, 6,7), 1,80 (s,
15 6,8), 0,13 (s, 6,3)

Stupeň (b)

Postup přípravy dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)-(2-methoxyfenyl)amidu.

- 20 Podle tohoto postupu bylo k 1,4 gramu (4,6 milimolu) ((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(2-methoxyfenyl)aminu v diethyletheru po kapkách přidáno 3,9 mililitru 2,5 M roztoku butyllithia (9,8 milimolu) v hexanovém rozpouštědle. Tímto způsobem se vytvořila bílá sraženina. K této reakční směsi byl potom přidán pentan. Získaná suspenze byla zfiltrována a
25 podíl pevných látek byl promyt pentanem.

Stupeň (c)

Postup přípravy (2-methoxyfenylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

- 30 Podle tohoto postupu bylo k 1,6 gramu dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(2-methoxyfenyl)amidu suspendovaného v toluenu přidáno 0,85 gramu chloridu titaničitého. Takto získaná směs byla potom promíchávána po dobu tří dnů, načež byla zfiltrována a ze získaného filtrátu bylo potom odstraněno rozpouštědlo za sníženého tlaku. Zbytek byl rozmíchán v pentanu
35 a získaná suspenze byla zfiltrována a vysušena, přičemž tímto způsobem byl získán požadovaný produkt ve formě tmavého prášku.

Výtěžek produktu: 0,77 gramu (41 %).

¹H-NMR spektrum (benzen-d₆) δ:

- 40 4,10 (s, 3), 2,20 (s, 6,4), 1,99 (s, 6,6), 0,40 (s, 6,3).

Příklad 55

- 45 Postup přípravy (4-fluorfenylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

- 50 Postup přípravy ((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(4-fluorfenyl)aminu.

- Podle tohoto postupu bylo spojeno ekvimolární množství ((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)chloridu a lithium-4-fluoranilidu v tetrahydrofuranu a takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého
55 tlaku.

¹H-NMR spektrum (benzen-d₆) δ:
6,79 (m, 2,5), 6,33 (m, 2,4), 2,95 (s, 1),
2,90 (s, 1H), 1,87 (s, 6,9), 1,79 (s, 6,9),
1,79 (s, 6,9), 0,02 (s, 5,8).

5

Stupeň (b)

Postup přípravy dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(4-fluorfenyl)amidu

- 10 Podle tohoto postupu bylo sloučeno ekvivalentní množství ((tetramethylcyklopentadienyl)-dimethylsilyl)(4-fluorfenyl)aminu v diethyletheru a 2,5 M roztok butyllithia v hexanu. Tímto způsobem vznikla bílá sraženina. K této reakční směsi byl potom přidán pentan. Sraženina byla potom odfiltrována, promyta pentanem a vysušena.

- 15 ¹H-NMR spektrum (tetrahydrofuran-d₈) δ:
7,28 (m, 2,0), 6,77 (m, 2), 3,27 (s, 2,7),
2,05 (s, 5,2), 2,01 (s, 5,2), 0,44 (s, 4,6).

Stupeň (c)

20

Postup přípravy (4-fluorfenylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

- 25 Podle tohoto postupu bylo k 0,59 gramu (1,6 milimolu) TiCl₃·3 THF v 50 mililitrech tetrahydrofuranu přidáno 0,50 gramu (1,7 milimolu) dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)-dimethylsilyl)(4-fluorfenyl)amidu. Po 30 minutách bylo přidáno ještě 0,25 gramu (1,8 milimolu) chloridu stříbrného. Po dalších dvou hodinách bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl extrahován diethyletherem. Získané etherové extrakty byly potom zfiltrvány, jednotlivé podíly byly spojeny a tento spojený podíl byl zahuštěn za sníženého tlaku, přičemž byl
- 30 získán červený sklovitý produkt. Rozpuštěním tohoto produktu v toluenu a opětovným zahuštěním byl získán produkt voskovité konsistence. Takto získaný produkt byl potom extrahován pentanem. Získané pentanové extrakty byly zfiltrvány, jednotlivé podíly byly spojeny a zahuštěny, přičemž byl získán voskovitý produkt. Tento voskovitý produkt byl rozetřen s malým množstvím pentanu (2 mililitry) a zfiltrván za vzniku červeného práškovitého
- 35 produktu.

Výtěžek produktu: 0,18 gramu (28 %)

¹H-NMR spektrum (benzen-d₆) δ:
7,10 (t), 6,80 (t), 2,00 (s), 1,97 (s), 0,35 (s).

40

Polymerace

- Tato polymerace byla prováděna v podstatě stejným způsobem jako polymerační postup podle příkladů 6 až 27, přičemž bylo použito 1000 mililitrů směsného alkanového rozpouštědla,
- 45 200 mililitrů 1-oktenu a 5 mililitrů 15% methylaluminoxanu (MAO) v toluenu (poměr Al : Ti = 1280). Reakční teplota byla v tomto případě 130 °C. Vodík byl přiváděn ze zásobního tanku o objemu 75 mililitrů, který byl natlakován na tlak 3450 kPa, k dosažení parciálního tlaku vodíku 345 kPa. Za účelem zahájení polymerace bylo přidáno 10 mikromolů výše uvedeného komplexu. Ethylen byl přiváděn podle potřeby při tlaku 3100 kPa.

50

Výtěžek polymeru: 12,8 gramu;

M_w = 103 000;

M_w/M_n = 4,77;

hustota = 0,9387;

55

index toku taveniny = 6,37.

Příklad 56

Postup přípravy ((2,6-di(1-methylethyl)fenyl)amido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

5

Podle tohoto postupu byl dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(2,6-di(1-methylethyl)fenyl)amid připraven postupem, který byl analogický postupu podle příkladu 55.

10

V dalším postupu bylo k 1,5 gramu (4 milimoly) $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ ve 25 mililitrech tetrahydrofuranu přidáno 1,5 gramu (4 milimoly) dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(2,6-di(1-methylethyl)fenyl)amidu. Po 30 minutách bylo přidáno ještě 0,63 gramu (4 milimoly) chloridu stříbrného. Po 90 minutách bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl extrahován pentanem (tři podíly po 8 mililitrech). Zbytek nerozpustný v pentanu byl extrahován diethyletherem. Etherový extrakt byl zfiltrován a odpařen do sucha za vzniku žlutého

15

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) d:

3,04 (heptet, 2, $J = 6,7$); 2,18 (s, 5,8); 1,98 (s, 5,8);

1,49 (d, 5,7, $J = 6,5$), 1,12 (d, 6,2, $J = 6,8$),

20

0,48 (s, 5,2).

Polymerace Tento polymerační postup byl v podstatě prováděn stejným způsobem jako polymerační postup výše uvedený, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

25

Výtěžek polymeru činil 14,7 gramu.

Příklad 57

30

Postup přípravy (4-methoxyfenylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

35

Podle tohoto postupu bylo k 0,73 gramu $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ ve 30 mililitrech toluenu přidáno 0,7 gramu dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(4-methoxyfenyl)amidu (tato látka byla připravena analogickým postupem jako v příkladu 56). Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu dvou dnů, potom byla zfiltrována a zahuštěna za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl suspendován v pentanu a zfiltrován za vzniku cihlově červeného práškového produktu.

40

Výtěžek produktu: 0,61 gramu (67 %).

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

7,28 (d, 2, $J=8,8$); 6,78 (d, 2, $J=8,9$); 3,27 (s, 2,8);

2,05 (s, 5,6); 2,01 (s, 5,6); 0,44 (s, 4,8).

45

Polymerace

Tento polymerační postup byl v podstatě prováděn stejným způsobem jako polymerační postup v příkladu 55 s tím rozdílem, že podle tohoto provedení bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

50

Výtěžek polymeru: 7,2 gramu;

$M_w = 79\,800$;

$M_w/M_n = 21,5$;

55

Index toku taveniny = 2,90.

Příklad 58

- 5 Postup přípravy 1-(terc.butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilantitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

- 10 Příprava 1-chlor-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu.

Podle tohoto provedení byl k roztoku obsahujícímu 4,802 gramu (25,7 milimolu) 1,2-dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan v 50 mililitru dimethyletheru pomalu přidán roztok obsahující 2,285 gramu (12,8 milimolu) 1,2,3,4-tetramethylcyklopentadienidu sodného ve 30 mililitrech dimethyletheru. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika hodin, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán světle žlutý produkt ve formě oleje.

- 20 Hmotové spektrum: m/e 272 (8 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

2,70 (s, 1H), 1,83 (s, 6H), 1,69 (s, 6H),

0,28 (s, 6H), 0,23 (s, 6H);

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

- 25 135,8, 134,0, 54,4, 14,6, 11,4, 3,2, -2,4.

Stupeň (b)

Příprava 1-(terc.butylamino)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu.

30

Podle tohoto provedení bylo k roztoku obsahujícímu 3,000 gramy (11,0 milimolu) 1-chlor-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu v 50 mililitrech etheru přidáno 2,422 gramu (33,1 milimolu) terc.butylaminu. Tímto způsobem se téměř okamžitě vyloučila sraženina. Získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů při pokojové teplotě, načež byla mírně zahřívána za účelem dokončení reakce. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem; vzniklý aminhydrochlorid byl potom odfiltrován a použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán žlutý produkt ve formě oleje.

- 40 Výtěžek produktu: 3,150 gramu (92,5 %);

Hmotové spektrum: m/e 309.

^1H -NMR (C_6D_6) δ :

2,75 (s, 1H), 1,95 (s, 6H), 1,82 (s, 6H), 1,08 (s, 9H),

0,51 (s, 1H), 0,24 (s, 6H), 0,16 (s, 6H);

- 45 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

135,2, 134,4, 55,2, 50,3, 34,1, 14,9, 11,6, 3,3, -1,4.

Stupeň (c)

- 50 Příprava dilithium 1-(terc.butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu.

Podle tohoto postupu bylo k roztoku obsahujícímu 3,00 gramy (což odpovídá 9,72 milimolu) 1-(terc.butylamino)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu ve 100 mililitrech etheru, pomalu přidáno 7,70 mililitru 2,60 M roztoku (což je 20,2 milimolu) butyllithia ve

55

směsném C₆-alkanovém rozpouštědle. Takto získaná suspenze byl promíchávána po dobu několika hodin, načež byl zfiltrována a promyta etherem. Po vysušení za sníženého tlaku byl získán bílý práškový produkt.

- 5 Výtěžek produktu: 2,918 gramu (93,4 %).
¹H-NMR spektrum (THF d-8) δ:
 2,05 (s, 6H), 1,91 (s, 6H), 0,87 (s, 9H), 0,25 (s, 6H),
 -0,03 (s, 6H);
¹³C-NMR spektrum (THF d-8) δ:
 10 17,3, 113,6, 53,5, 38,4, 34,1, 14,2, 11,3, 8,4, 2,2.

Stupeň (d)

- 15 Příprava 1-(terc.butylamido)-2-(tetramethyl-η⁵-cyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan-titaniumdichloridu.

- Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 0,7500 gramu (což je 2,333 milimolu) dilithium-1-(terc.butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu a 0,7790 gramu (což je 2,333 milimolu) TiCl₄ (THF)₂ v 50 mililitrech toluenu, přičemž tato
 20 suspenze byla promíchávána po dobu několika dní. Tímto způsobem byla získána červeno-oranžová reakční směs, která byla potom zfiltrována, načež bylo použité rozpouštědlo z filtrátu odstraněno a tímto postupem byl získán lepkavý červený produkt. Tento produkt byl potom extrahován pentanem a zfiltrován. Po zahuštění a ochlazení na teplotu -35 °C v mrazničce byl
 25 získán lesklý mikrokrytalický červený produkt, který byl izolován na fritě, na které byl také promyt chladným pentanem za účelem odstranění tmavě červeného olejovitého materiálu.

- Výtěžek produktu: 0,3643 gramu (36,6 %).
¹H-NMR spektrum (C₆D₆) δ:
 2,20 (s, 6H), 1,94 (s, 6H), 1,48 (s, 9H), 0,44 (s, 6H),
 30 0,43 (s, 6H).
¹³C-NMR spektrum (C₆D₆) δ:
 137,7, 125,5, 112,7, 65,9, 35,4, 16,6, 12,5, 2,8, -2,1.

Polymerace

- 35 Tento polymerační postup byl prováděn stejným způsobem jako polymerační postup popsany v příkladu 55 s tím rozdílem, že bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu. Výtěžek polymeru v tomto případě činí 12,1 gramu.

- 40 Mw = 62 400;
 Mw/Mn = 8,45;
 Index toku taveniny = 6,14;
 Hustota = 0,9441.

- 45 Příklad 59

Postup přípravy (terc.butylamido)dimethyl(η⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

- 50 Stupeň (a)

Příprava (chlor)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu.

Podle tohoto provedení byl použit roztok obsahující 149 gramů (což je 1,16 molu) Me_2SiCl_2 v 750 mililitrech diethyletheru, přičemž tento roztok byl ochlazen na teplotu -78°C . Za pomoci nálevky pro přidávání prášku byl potom k tomuto roztoku přidán v průběhu 90 minut pevný cyklopentadienid sodný (30 gramů, což je 0,341 molu). Takto získaná reakční směs byla potom
 5 ponechána ohřát na pokojovou teplotu, načež byla promíchávána po dobu 16 hodin. Ether a určitý podíl Me_2SiCl_2 byly potom oddestilovány, načež byl destilací za použití vakua oddělen zbývající ether, Me_2SiCl_2 a produkt od chloridu sodného vytvořeného v průběhu reakce. Po frakcionaci byl získán produkt v dobrém výtěžku ve formě světle žlutého oleje.

10 Hmotové spektrum: m/e 158 (16 %).

Stupeň (b)

Příprava (terc.butylamino)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu.

15 Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 3,69 gramu (50,4 milimolu) terc.butylaminu ve 45 mililitrech tetrahydrofuranu, ke kterému byly potom přidány 2,00 gramy (12,6 milimolu) (chlor)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu. Téměř ihned se po tomto přidavku vyloučila sraženina. Získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež
 20 byl odfiltrován aminhydrochlorid a použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě světle žlutého oleje.

Výtěžek produktu: 2,069 gramu (4,2 %)

Hmotové spektrum: m/e 195 (6 %).

25 Jak ^1H -, tak i ^{13}C -NMR spektrum ukazuje na přítomnost několika cyklopentadienových isomerů.

Stupeň (c)

Příprava dilithium(terc.butylamido)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu.

30 Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,500 gramu (což je 7,69 milimolu) (terc.butylamido)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu v 60 mililitrech etheru, ke kterému bylo potom pomalu přidáno 6,21 mililitru 1,72 M roztoku (což je 10,68 milimolu) etherového roztoku methyllithia a potom ještě 1,81 mililitru 2,6 M roztoku (4,706 milimolu) butyllithia ve směsném
 35 alkanovém rozpouštědle (celkem 15,39 milimolu alkylolithiových sloučenin). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež byla zfiltrována a promyta pentanem. Po vysušení za sníženého tlaku byl získán produkt ve formě bílého prášku.

Výtěžek produktu: 1,359 gramu (85,2 %).

40 ^1H -NMR spektrum (THF $d-8$) δ :
 5,96 (t, 2H), 5,87 (t, 2H), 1,10 (s, 9H), 0,05 (s, 6H),

^{13}C -NMR spektrum (THF $d-8$) δ :

114, 105,2, 103,5, 52, 38,3, 7,3.

45 Stupeň (d)

Příprava (terc.butylamido)dimethyl(η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

50 Podle tohoto postupu bylo do baňky obsahující 75 mililitrů toluenu přidáno 0,7000 gramu (3,38 milimolu) dilithium(terc.butylamido)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu a 1,128 gramu (což je 3,38 milimolu) $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$. Takto získaná výsledná žlutá suspenze změnila v průběhu několika hodin zbarvení do červenohněda. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byl červený roztok odfiltrován za sníženého tlaku. Oddělený krystalický produkt byl
 55 potom suspendován v pentanu a zfiltrován za účelem oddělení hnědého produktu od rozpustné červené nečistoty.

Výtěžek produktu: 0,5369 gramu (50,9 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

6,60 (t, 2H), 6,07 (t, 2H), 1,38 (s, 9H), 0,18 (s, 6H).

5 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

126,3, 125,6, 110,0, 63,7, 32,2, -0,2.

Polymerace

- 10 Tento polymerační postup byl proveden stejným způsobem jako v příkladu 55, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 28,1 gramu;

$M_w = 108\,000$;

15 $M_w/M_n = 3,22$;

Hustota = 0,9073;

Index toku taveniny = 2,92.

Příklad 60

- 20 Postup přípravy (anilido)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

Příprava (anilido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

25

Podle tohoto provedení byl použit roztok obsahující 1500 gramů (což je 6,98 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 50 mililitrech tetrahydrofuranu, ke kterému bylo potom pomalu přidáno 0,6911 gramu (což je 6,98 milimolu) anilidu lithného. Monitorováním plynovou chromatografií bylo prokázáno, že reakce neproběhla až do konce. V dalším postupu bylo proto přidáno další množství anilidu lithného (0,08 gramu, což je 30 7,78 milimolu celkově). Použité rozpouštědlo bylo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě světle žlutého oleje.

35 Výtěžek produktu: 1,875 gramu (99,2 %).

Hmotové spektrum: m/e 271 (13 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,14 (m, 2H), 6,76 (t, 1H), 6,60 (d, 2H), 3,08 (s, 1H),

3,04 (s, 1H), 1,89 (s, 6H), 1,79 (s, 6H), 0,07 (s, 6H).

40 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

147,5, 136,3, 132,6, 129,6, 118,2, 116,9, 55,0, 14,3, 11,3, -2,3.

Stupeň (b)

- 45 Příprava dilithium(anilido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,875 gramu (což je 6,91 milimolu) (anilido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 50 mililitrech etheru, ke kterému bylo potom pomalu přidáno 5,31 mililitru 2,60 M roztoku (což je 13,8 milimolu) butyllithia 50 v hexanovém rozpouštědle. Při tomto postupu se vyloučilo malé množství sraženiny, která se však potom rozpustila. Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Získaný produkt byl potom izolován jako hustý viskózní olej v etherovém roztoku. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán bílý pevný produkt, který byl rozmíchán v pentanu, načež byl izolován na fritě, promyt pentanem a vysušen 55 za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě bílého prášku.

Výtěžek produktu: 1,943 (99,3 %).

Stupeň (c)

5

Příprava (anilido)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 0,8025 gramu (což představuje 2,333 milimolu) dilithium(anilido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu a 0,9871 gramu (což je 2,333 milimolu) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ v 70 mililitrech toluenu, přičemž tato suspenze byla promíchávána po dobu několika dnů. Získaná červenohnědá reakční směs byla potom zfiltrována, přičemž použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Pevný produkt byl potom triturován v pentanu a vzniklý produkt byl izolován na fritě a potom byl promyt studeným pentanem za účelem odstranění temně červeného olejovitého materiálu, přičemž byl získán požadovaný produkt ve formě žluto-béžového prášku.

15

Výtěžek produktu: 0,6400 gramu (55,8 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,32 (d, 2H), 7,18 (m, 2H), 6,85 (t, 1H), 2,02 (s, 6H),

20

1,99 (s, 6H), 0,42 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

152,4, 141,9, 137,8, 129,3, 124,4, 119,6, 105,3, 16,1, 13,0, 2,7.

Polymerace I

25

Tato polymerace byla provedena stejným způsobem jako polymerační postup popsáný v příkladu 55, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 12,8 gramu;

30

$M_w = 103\,000$;

$M_w/M_n = 4,77$;

Hustota = 0,9387;

Index toku taveniny = 6,37.

35

Polymerace 2

Kopolymerace ethylenu a styrenu

40

Tento polymerační postup byl v podstatě proveden stejným způsobem jako uvedený polymerační postup s tím rozdílem, že bylo použito 900 mililitrů směsného alkanového rozpouštědla, 184 mililitrů styrenu, tlak 345 kPa (parciální tlak vodíku) a 20 mikromolů.

45

$[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{terc.butyl})]\text{TiCl}_2$. Teplota obsahu reaktoru činila 120 °C. Po 10 minutách byl obsah reaktoru z reaktoru odveden a bylo izolováno 62,3 gramů polymeru. Index toku taveniny polymeru činil 3,68.

Příklad 61

50

Postup přípravy (p-toluidino)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

55

Přípravy (p-toluidino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

Podle tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 2,000 gramy (což je 9,302 milimolu) (chlor)(dimethyl)(2,3,4,5-tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 70 mililitrech tetrahydrofuranu, přičemž k tomuto roztoku bylo potom pomalu přidáno 1,259 gramu (což je 9,302 milimolu) p-toluidinu lithného (^1H -NMR spektroskopii zjištěno, že se jedná o 0,3-etherový adukt). Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Monitorováním plynovou chromatografií bylo zjištěno, že reakce neproběhla až do konce. V malých množstvích byla přidána další dávka p-toluidinu lithného (0,725 gramu, celkem 14,7 milimolu). Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán požadovaný produkt ve formě žlutého oleje.

Výtěžek produktu: 2,456 gramu (92,5 %).

Hmotové spektrum: m/e 285 (22 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

6,96 (d, 2H), 6,57 (d, 2H), 3,07 (s, 1H), 3,01 (s, 1H),
2,17 (s, 3H), 1,91 (s, 6H), 1,80 (s, 6H), 0,08 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

145,0, 136,2, 132,7, 130,2, 126,9, 116,9, 55,2, 20,5, 14,3, 11,3, -2,2.

Stupeň (b)

Příprava dilithium(p-toluidino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

Při provádění tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 2,233 gramu (7,82 milimolu) (p-toluidino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 65 mililitrech etheru, přičemž k tomuto roztoku bylo potom pomalu přidáno 6,17 mililitru 2,60 M roztoku (což je 16,0 milimolu) butyllithia ve směsném C_6 -alkanovém rozpouštědle. Takto připravená reakční směs prostá sraženiny byla promíchávána po dobu přes noc. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku. Takto získaný výsledný bílý pevný podíl byl suspendován v pentanu, izolován na fritě, promyt pentanem a vysušen za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě bílého prášku.

Výtěžek produktu: 2,34 gramu (100 %).

^1H -NMR spektrum (THF d-8) δ :

6,42 (d, 2H), 6,18 (d, 2H), 2,09 (s, 6H), 2,01 (s, 3H),
1,94 (s, 6H), 0,36 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (THF d-8) δ :

160,8, 129,1, 121,3, 115,9, 115,2, 112,2, 106,2, 20,8, 14,7, 11,7, 5,2.

Stupeň (c)

Příprava (p-toluidino)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto postupu byl smíchán 1,000 gram (což je 3,363 milimolu) dilithium(p-toluidino)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl) silanu a 1,123 gramu (což představuje 3,363 milimolu) TiCl_4 (THF)₂ v 70 mililitrech toluenu. Takto připravená výsledná suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byla zfiltrována a rozpouštědlo bylo odstraněno. Takto získaný výsledný pevný produkt byl potom rozmíchán v pentanu a produkt byl izolován na fritě a vysušen za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl vyroben požadovaný výsledný produkt ve formě olivověhnědého prášku.

Výtěžek produktu: 0,7172 gramu (53 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,26 (d, 2H), 7,01 (d, 1H), 2,08 (s, 3H), 2,04 (s, 6H),
2,00 (s, 6H), 0,45 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

150,3, 141,7, 137,5, 133,9, 130,0, 129,7, 119,6, 21,0, 20,6, 16,4, 16,0, 13,3, 12,8, 2,8, 2,6.

5

Příklad 62

Postup přípravy

10 (benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

Příprava (benzylamino)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

15

Podle tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 1,000 gram (což představuje 4,651 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 70 mililitrech etheru, přičemž k tomuto roztoku bylo potom pomalu přidáno 0,526 gramu (což je 4,651 milimolu) benzylamidu lithného. Takto připravená reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán produkt ve formě světle žlutého oleje.

20

Výtěžek produktu: 1,234 gramu (93,3 %).

25

Hmotové spektrum: m/e 285 (18 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,0 – 7,24 (m, 5H), 3,71 (d, 2H), 2,73 (br s, 1H),
1,88, (s, 6H), 1,76 (s, 6H), 0,43 (br t, 1H), –0,07 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

30

144,5, 135,7, 132,0, 128,5, 127,3, 126,7, 56,7, 46,4, 14,6, 11,4, –2,3.

Stupeň (b)

Příprava dilithium(benzylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu

35

Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,091 gramu (což představuje 3,836 milimolu) (benzylamino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 70 mililitrech etheru, přičemž k tomuto roztoku bylo potom pomalu přidáno 3,1 mililitru 2,60 M roztoku (což je 8,06 milimolu) butyllithia ve směsném C_6 -alkanovém rozpouštědle. Tato reakční směs se zbarvila do růžova současně s vyloučením sraženiny. Získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku. Takto vzniklý pevný podíl byl potom rozmíchán v pentanu, izolován na fritě, promyt pentanem a vysušen za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě velmi světle růžového prášku.

40

45

Výtěžek produktu: 1,105 gramu (96,9 %).

^1H -NMR spektrum ($\text{THF } d-8$) δ :

7,15 (m, 4H), 7,00 (t, 1H), 4,02 (s, 2H), 2,04 (s, 6H),
1,79 (s, 6H), –0,15 (s, 6H).

50

^{13}C -NMR spektrum ($\text{THF } d-8$) δ :

152,1, 128,1, 127,9, 125,0, 115,8, 111,9, 108,3, 54,0, 15,0, 11,2, 4,6.

Stupeň (c)

Příprava (benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

- 5 Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 0,5052 gramu (což představuje 1,699 milimolu) dilithium(benzylamido)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu a 0,5673 gramu (což je 1,699 milimolu) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ ve 40 mililitrech toluenu, přičemž tato suspenze byla potom míchána po dobu několika dnů. Takto získaná tmavě zeleno-hnědá reakční směs byla potom zfiltrována a použité rozpouštědlo bylo odstraněno. Tmavý olejovitý zbytek byl potom
- 10 rozmíchán v pentanu a produkt byl izolován na fritě a promyt studeným pentanem za účelem odstranění tmavého olejovitého materiálu, přičemž tímto způsobem byl získán produkt ve formě nazelenale-žlutého prášku.

Výtěžek produktu: 0,2742 gramu (40,1 %).

- 15 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
7,19 (m, 2H), 7,02 (m, 3H), 5,37 (s, 2H), 1,99 (s, 6H),
1,98 (s, 6H), 0,03 (s, 6H).
 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
141,4, 140,9, 135,8, 129,0, 128,8, 126,9, 126,6, 126,3, 111,6, 103,6, 59,3, 15,6, 12,4, 1,7.
- 20 Polymerace

Tato polymerace byla provedena stejným polymeračním postupem jako je postup podle příkladu 55, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

- 25 Výtěžek polymeru: 14,4 gramu;
 $M_w = M_w/M_n = 5,0$;
Index toku taveniny = 251;
Hustota = 0,9690.

30

Příklad 63

Postup přípravy (methylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

35

Stupeň (a)

Přípravy (methylamino)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu

- 40 Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,900 gramu (což představuje 8,845 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 75 mililitrech tetrahydrofuranu, přičemž k tomuto roztoku bylo potom rychle přidáno 0,3272 gramu (což představuje 8,846 milimolu) methylamidu lithného. Takto připravený čirý roztok byl potom promícháván po dobu přes noc, načež byl přidán další podíl methylamidu lithného (0,008 gramu,
- 45 9,062 milimolu celkem), přičemž bylo plynovou chromatografií zjištěno, že reakce neproběhla do konce. Tento roztok byl potom opět promícháván po dobu přes noc. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán velmi slabě žlutý olejovitý produkt.
- 50 Výtěžek produktu: 1,698 gramu (91,7 %).
Hmotové spektrum: m/e 209 (13 procent).
 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
2,82 (s, 1H), 2,3 (d, $J = 6$, Hz, 3H), 1,95 (s, 6H),
1,83 (s, 6H), -0,04 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
135,4, 132,7, 56,1, 27,8, 14,0, 11,0, -3,5.

Stupeň (b)

5

Příprava dilithium(methylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,563 gramu (což představuje 7,463 milimolu) (methylamino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 65 mililitrech směsi etheru a pentanu (v poměru 1:1), přičemž k tomuto roztoku bylo potom pomalu přidáno 6,03 mililitru 2,60 M roztoku (což představuje 15,7 milimolu) butyllithia ve směsném C_6 -alkanovém rozpouštědle. Takto získaný roztok se potom změnil na hustý sirup, který byl posléze zpracován na suspenzi. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež byla zfiltrována. Takto získaný pevný produkt byl potom několikrát promyt etherem a potom pentanem, načež byl vysušen za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán produkt ve formě bílého prášku.

Výtěžek produktu: 1,883 gramu
 ^1H -NMR metodou bylo zjištěno, že se jedná o 0,25-etherový adukt.
 ^1H -NMR spektrum ($\text{THF}-d_8$) δ :
3,41 (q, $J = 7,0$ Hz, 1H), 2,45 (s, 3H), 2,01 (s, 6H),
1,93 (s, 6H), 1,11 (t, $J = 7,01$, 5H),
0,01 – 0,14 (br, 6H).

25 Stupeň (c)

Příprava (methylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 0,6708 gramu (což představuje 2,597 milimolu) dilithium(methylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu v 80 mililitrech tetrahydrofuranu, přičemž k tomuto roztoku bylo potom přidáno najednou 0,9623 gramu (2,597 milimolu) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$. Takto připravený roztok se potom okamžitě zbarvil do hnědo-oranžova. Toto zbarvení bylo velmi intenzivní. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu čtyř dnů, načež k ní bylo přidáno 1,861 gramu (což představuje 12,98 milimolu) chloridu stříbrného. Takto připravená suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byla tato reakční směs zfiltrována a použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl potom extrahován za použití toluenu a získaný tmavě oranžovo-hnědý roztok byl zfiltrován a z filtrátu bylo odstraněno použité rozpouštědlo. Po extrakci pentanem a filtraci byl filtrát zahuštěn za vzniku světle hnědé suspenze, jejíž kapalný podíl byl tmavočerveně zbarven. Po ochlazení na teplotu -30°C byl jasně světle žlutý produkt izolován na fritě, promyt pentanem a vysušen za sníženého tlaku.

Výtěžek produktu: 0,3168 gramu (37,4 %).
 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
3,64 (s, 3H), 1,97 (s, 6H), 1,95 (s, 6H), 0,21 (s, 6H).
 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
140,5, 135,5, 103,0, 41,8, 15,5, 12,3, 0,6.

Polymerace

50

Podle tohoto provedení byla polymerace provedena stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 55, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 30,2 gramu.

Příklad 64

Polymerace terpolymeru.

- 5 Podle tohoto příkladu byly polymerovány směsi ethylenu, styrenu a dalšího jiného polymerovatelného monomeru za použití (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridového komplexu a methylaluminoxanového (MAO) kokatalyzátoru v množství zajišťujícím atomový poměr Al/Ti 1000 : 1. Použité reakční podmínky a získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce V.

10

Tabulka V

- 15 (Ve třech případech byl jako kokatalyzátor použit methylaluminoxan a kovovým komplexem byl (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)titaniumdichlorid.

Postup	Komplex (mg)	Teplota (°C)	Rozpouštědlo ^a (ml)	Ethylen (kPa)	Styren (ml)	Olefin (g)
1	1,8	90	I (670)	1515	68	buten (19)
2	1,9	90	I (630)	1515	76	buten (9)
3	1,9	90	I (455)	1515	250	buten (5)
4	2,2	90	T (40)	1240	133	vinyl-BCB (1,5) ^b

Tabulka V - pokračování

Postup	Doba (hodiny)	Výtěžek (gramy)	Styren (mol. %)	Olefin (mol. %)	Mw	Mw/Mn
1	0,5	51	2,3	6,6	141000	2,9
2	0,5	45	3,4	4,5	155000	2,4
3	0,5	70	7,2	3,2	153000	2,4
4	2,0	37	22,4	< 1	39000	1,7

20

Poznámky:

^a I = směsné alkanové rozpouštědlo,

T = toluen

25 ^b Vinyl-BCB = vinylbenzocyclobutan

Příklad 65

30 Suspenzní polymerace

- Tento příklad demonstruje možnost použití katalyzátoru podle vynálezu pro polymerační postupy prováděné za suspenzních podmínek. Podle tohoto příkladu byl v podstatě opakován postup podle příkladů 9 až 27 s tím rozdílem, že byla reakce prováděna za podmínek, za kterých je 35 polymer nerozpustný v reakčním prostředí a za kterých se z reakčního prostředí vyděloval v okamžiku svého vzniku. Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo použito teploty 70 °C, 10 mililitrů oktenu, 1190 mililitrů směsného alkanového rozpouštědla a 5 mililitrů 15%

methyaluminoxanu (MAO) v toluenu ($\text{Al} : \text{Ti} = 1280$). Po 20 minutách byl reaktor vypuštěn, přičemž bylo získáno 4,6 gramu polymeru. Do polymeračního reaktoru bylo potom zavedeno další rozpouštědlo a teplota v reaktoru byla zvýšena na 170°C za účelem odstranění polymeru, který vytvořil dlouhá vlákna, která se ovinula kolem míchadla.

Index toku taveniny = 0,28.

Příklad 66

Postup přípravy (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto provedení bylo v sušicím boxu smícháno 0,24 gramu $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ a 0,33 gramu $\text{Me}_4\text{C}_5\text{SiMe}_2\text{N-terc.-BuMg}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$. K takto získané směsi bylo potom přidáno 15 mililitrů tetrahydrofuranu a směs se zbarvila do tmavě ruda. Po 30 minutách se těkavé látky odstranily za sníženého tlaku, přičemž byl získán tmavě pevný produkt. K tomuto zbytku bylo potom přidáno 15 mililitrů toluenu, roztok byl zfiltrován a použitý toluen byl odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán červeno-purpurově zbarvený prášek.

Výtěžek produktu: 0,22 gramu.

Polymerace

Tato polymerace byla prováděna za podmínek uvedených v příkladu 55, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymer: 55,1 gramu;
Index toku taveniny = 1,71.

Příklad 67

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační proces za podmínek uvedených v příkladu 55, přičemž bylo použito 10 mikromolů (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Výtěžek polymeru: 76,4 gramu;
 $M_w = 56,700$;
 $M_w/M_n = 4,5$;
Hustota = 0,8871;
Index toku taveniny (I_2) = 10,13.

Příklad 68

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační proces za podmínek uvedených v příkladu 67 s tím rozdílem, že bylo použito teploty 80°C , množství katalyzátoru 2,5 mikromolu, množství 1-oktenu 250 mililitrů a množství směsného alkanového rozpouštědla 950 mililitrů. Reakční doba činila 1 hodinu.

Výtěžek polymeru: 51,1 gramu;
Index toku taveniny = 0,11.

Porovnávací příklad 1

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 67 s tím rozdílem, že jako katalyzátor byl použit pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrichlorid.

5

Výtěžek polymeru: 4,6 gramu.

Porovnávací příklad 2

10

Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 67 s tím rozdílem, že jako katalyzátor byl použit pentamethyl- η^5 -cyklopentadienyltitanium-terc.butylaminodichlorid, mající ^1H -NMR spektrum (C_6D_6)

2,07 (s, 1H); 1,88 (s, 15H); 1,35 (s, 9H);

15

a ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6)
61,0, 31,3, 12,6).

Výtěžek polymeru: 2,0 gramu.

20

Porovnávací příklad 3

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 67 s tím rozdílem, že byl jako katalyzátor použit bis(terc.butylamido)dimethylsilantitaniumdichlorid. Po 10 minutách reakce nebyl pozorován vznik polymeru.

25

Porovnávací příklad 4

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 67 s tím rozdílem, že byl jako katalyzátor použit dicyklopentadienylzirkoniumdichlorid.

Výtěžek polymeru: 109,0 gramu;

$M_w = 16300$,

35 $M_w/M_n = 3,63$;

Index toku taveniny (ASTM D-1238, postup A, podmínka E): I_2 je vyšší než 1000, což ukazuje na velmi nízkou molekulovou hmotnost získaného polymeru.

40 Porovnávací příklad 5

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 67 s tím rozdílem, že byl jako katalyzátor použit dicyklopentadienyltitaniumdichlorid.

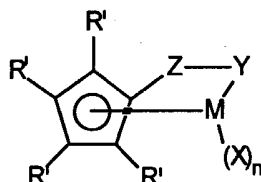
45 Výtěžek polymeru: 7,3 gramu;

Index toku taveniny (ASTM D-1238, postup A, podmínka E): I_2 byl vyšší než 1000, což ukazuje na velmi nízkou molekulovou hmotnost získaného polymeru.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Kovový koordinační komplex obecného vzorce I:



(I)

10 ve kterém:

M znamená titan, zirkonium nebo hafnium,

15 R' v každém místě svého výskytu je navzájem na sobě nezávisle vybrán ze skupiny zahrnující atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího silylovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu a jejich kombinace, obsahující až 10 atomů uhlíku,

20 Z znamená skupinu SiR'_2 ,

Y znamená skupinu $-\text{NR}'-$,

X znamená v každém místě svého výskytu halogenid, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkoxy skupinu obsahující až 10 atomů uhlíku,

25 n je 1 nebo 2.

2. Kovový koordinační komplex podle nároku 1, ve kterém M znamená titan.

3. Kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, ve kterém X znamená halogenid.

4. Kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, ve kterém Y znamená terc.butylamidovou skupinu.

5. Kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků vybraný ze souboru zahrnujícího:

(terc.butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid,

(terc.butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitaniumdichlorid,

(methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid,

(methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitaniumdichlorid,

(ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)methylentitaniumdichlorid,

(terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid,

(terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid,

(terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl,

(benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid, a

(fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl.

6. Katalytická kompozice vhodná pro adiční polymerace, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje:

- 5 (a) kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, a
(b) aktivační kokatalyzátor.

10 7. Způsob adiční polymerace pro přípravu polymeru kontaktováním jednoho nebo více adičních polymerizovatelných monomerů s katalyzátorem za adičních polymeračních podmínek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije katalytická kompozice podle nároku 6.

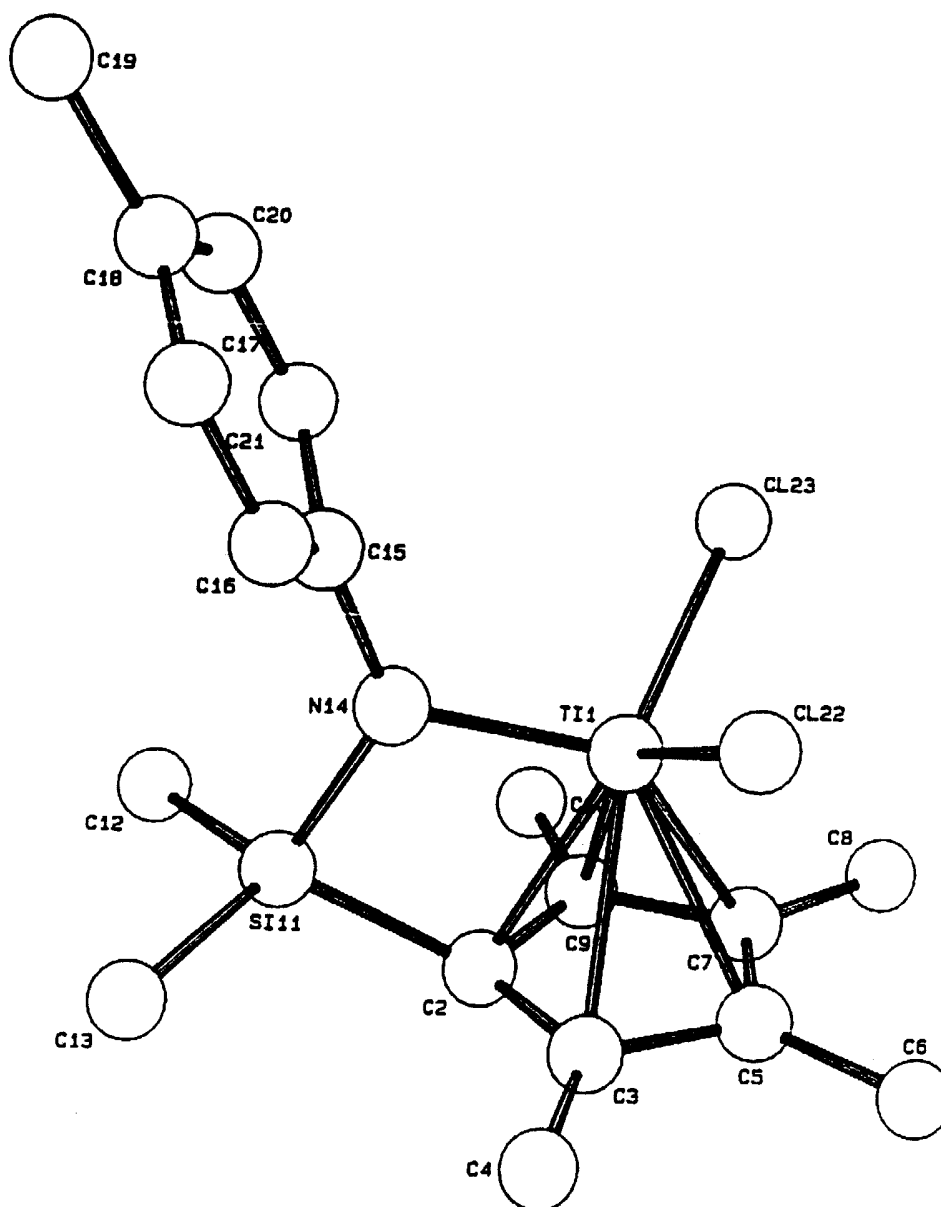
8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se alfa-olefin kopolymerizuje s vinylidenaromatickým monomerem.

15 9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se ethylen kopolymerizuje se styrenem.

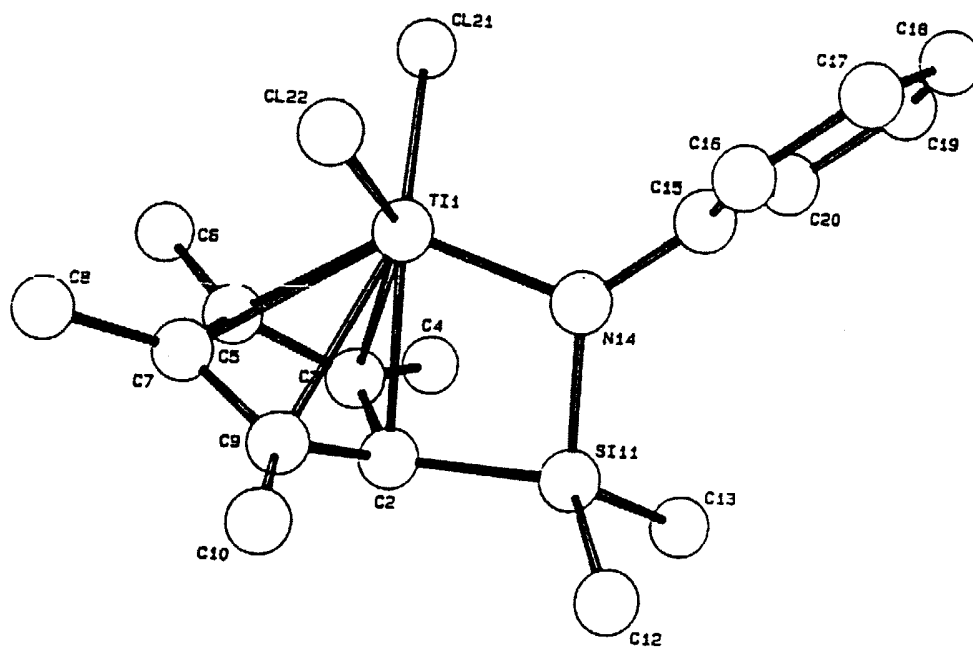
20

13 výkresů

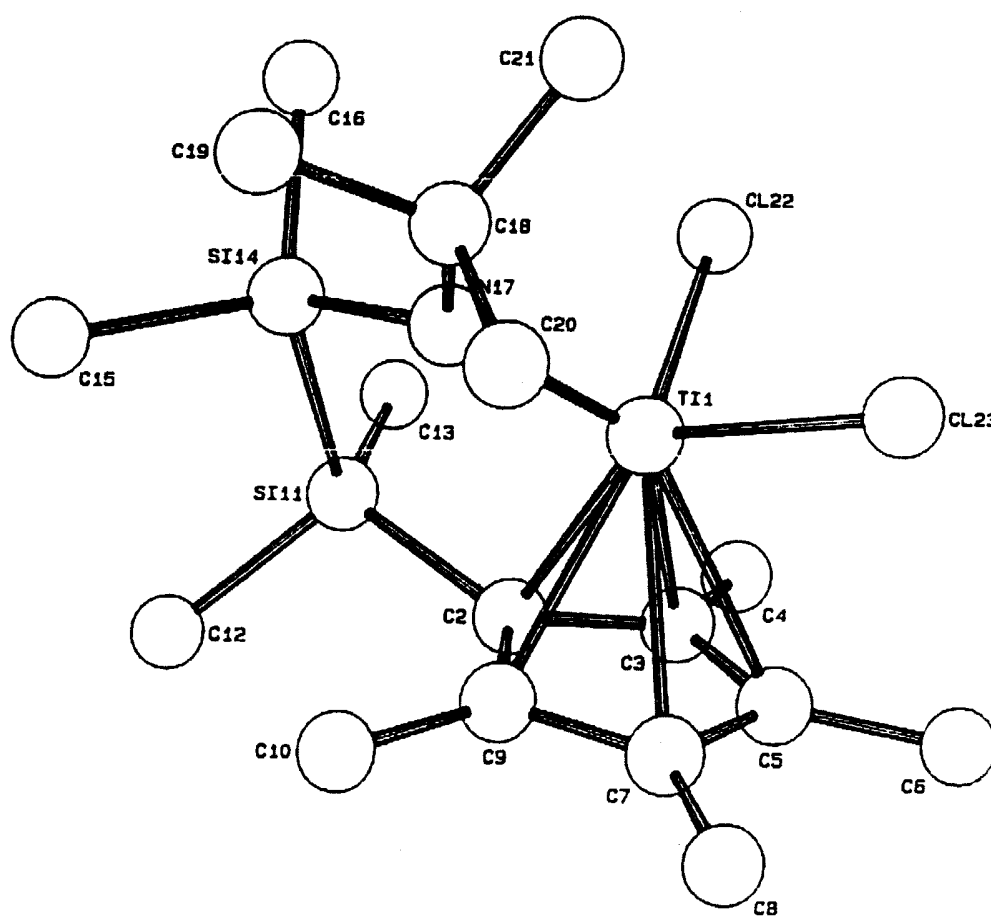
obr. 1



obr. 2

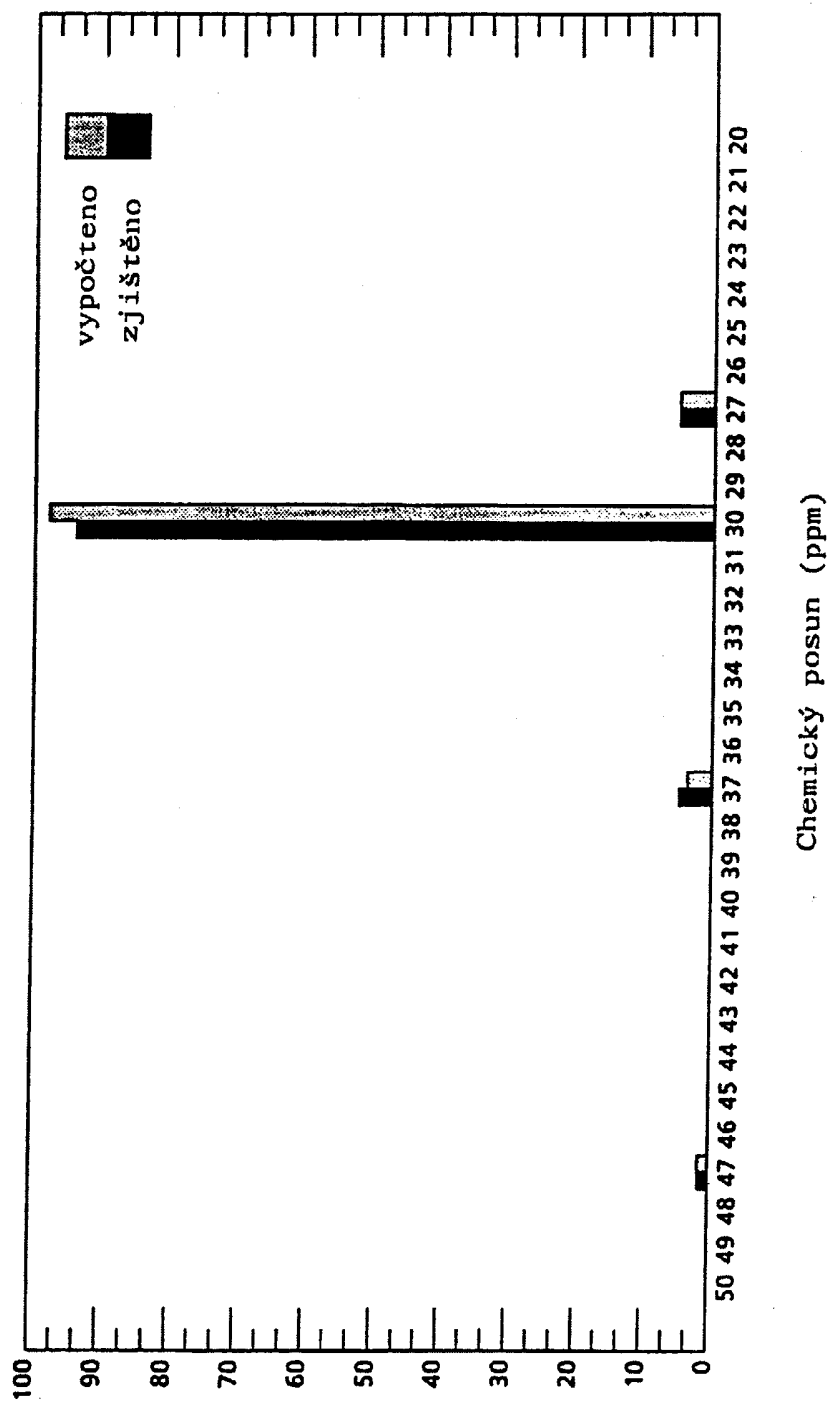


obr. 3



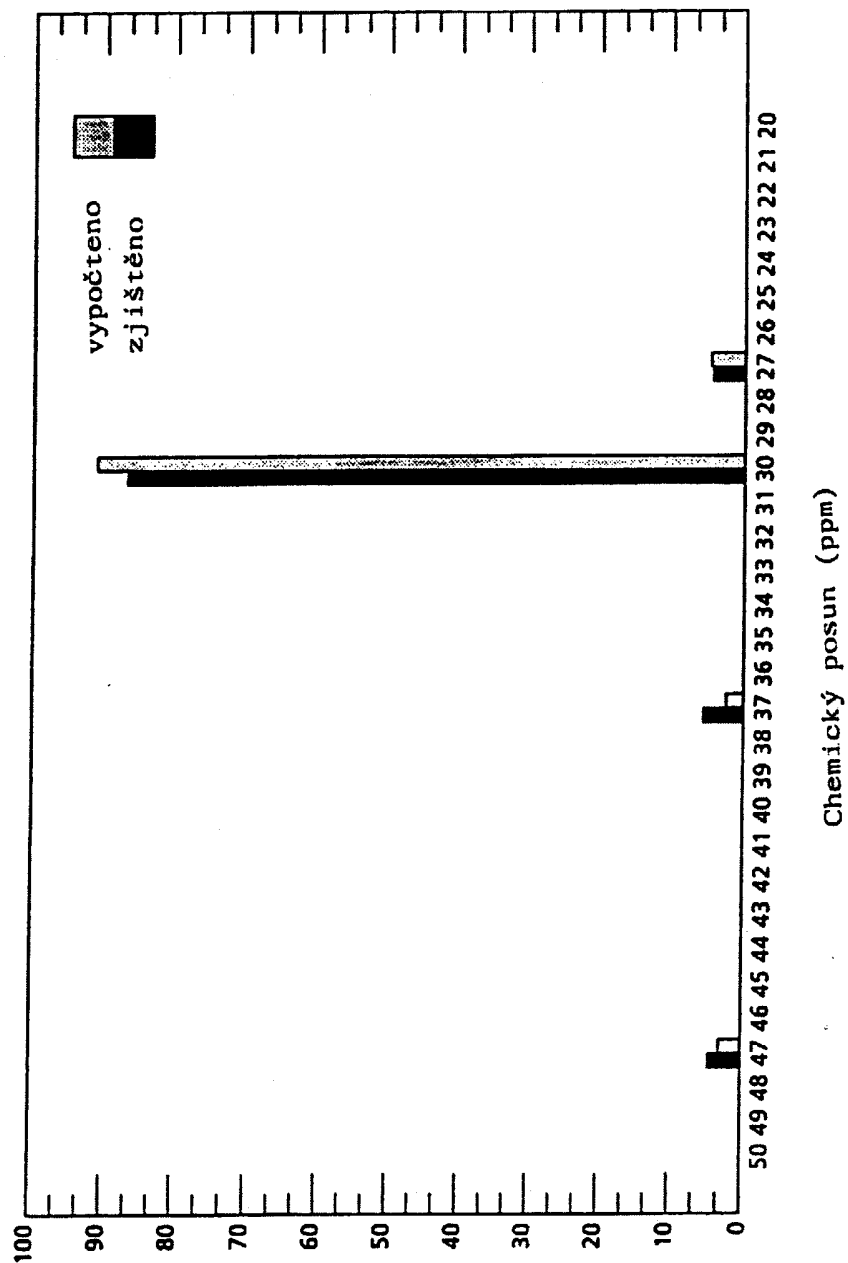
obr. 4

Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
1,4 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



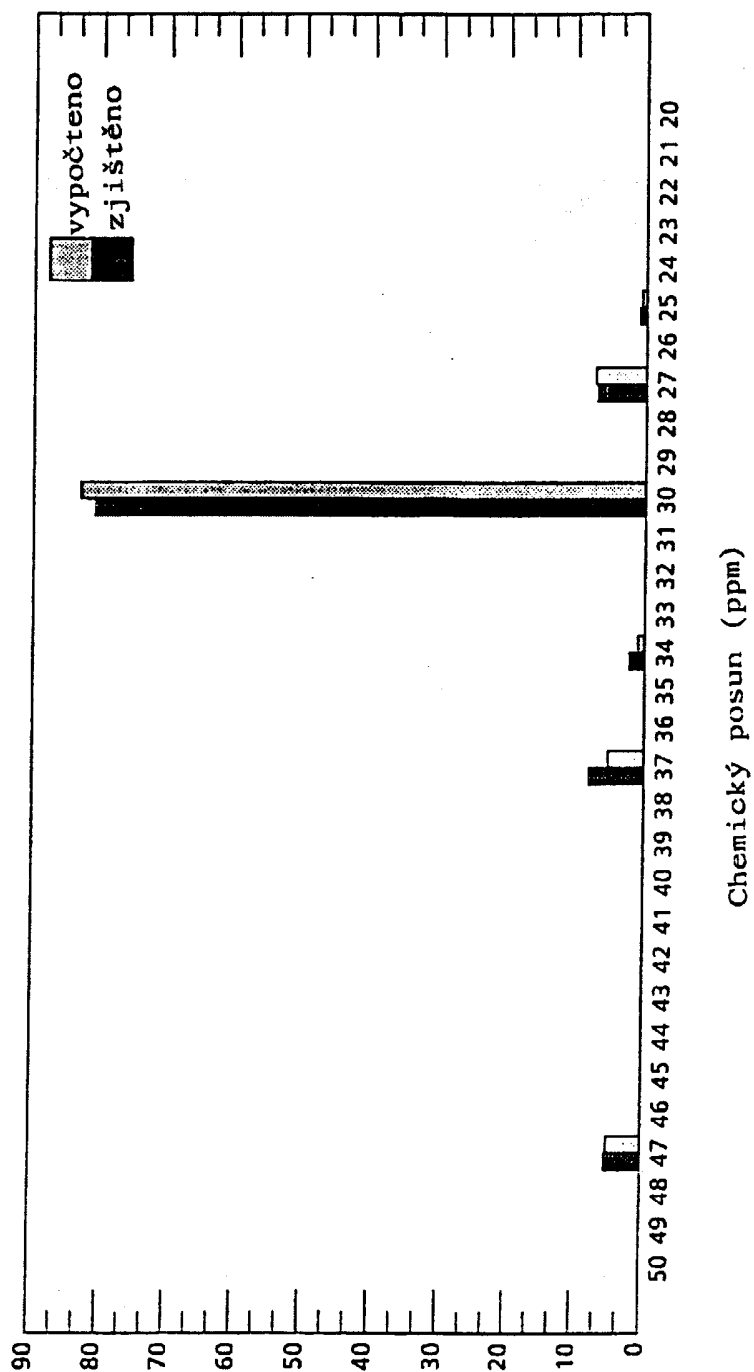
obr. 5

Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
4,8 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



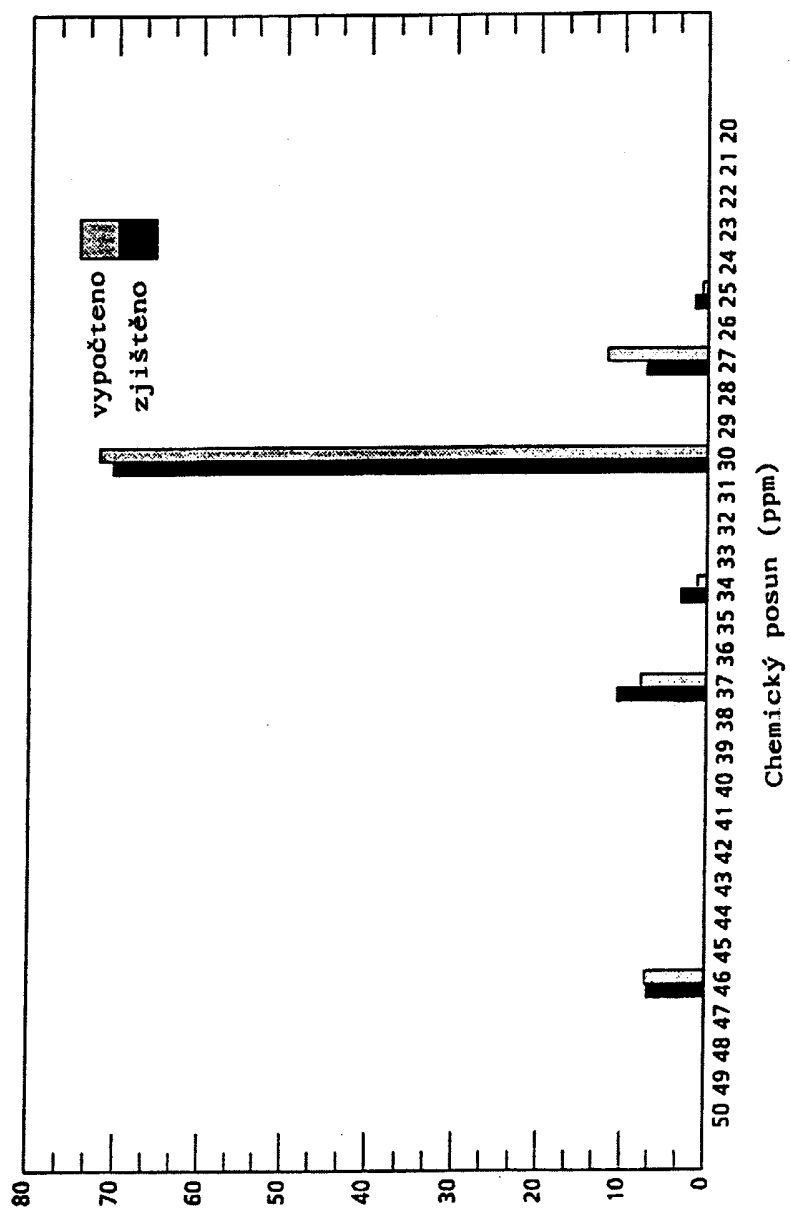
obr. 6

Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
9,0 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



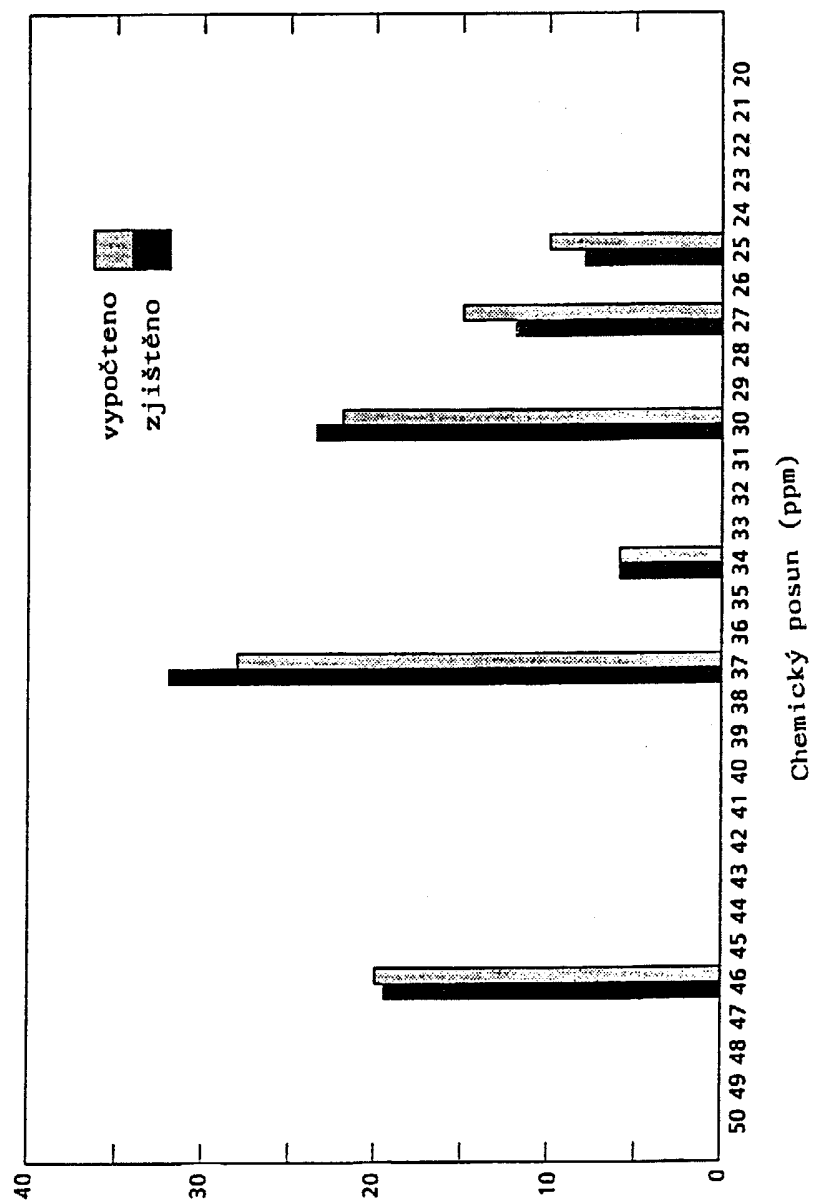
obr. 7

Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
13,3 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



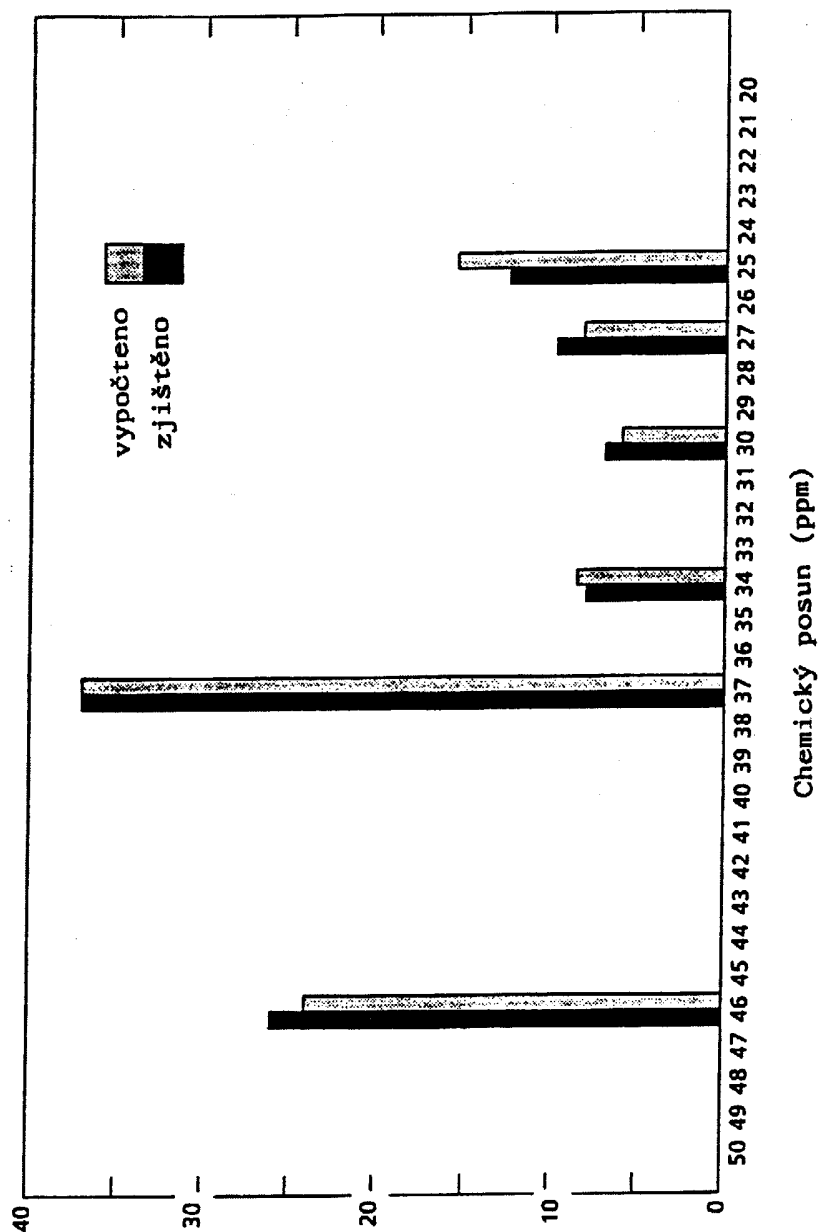
obr. 8

Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
37 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



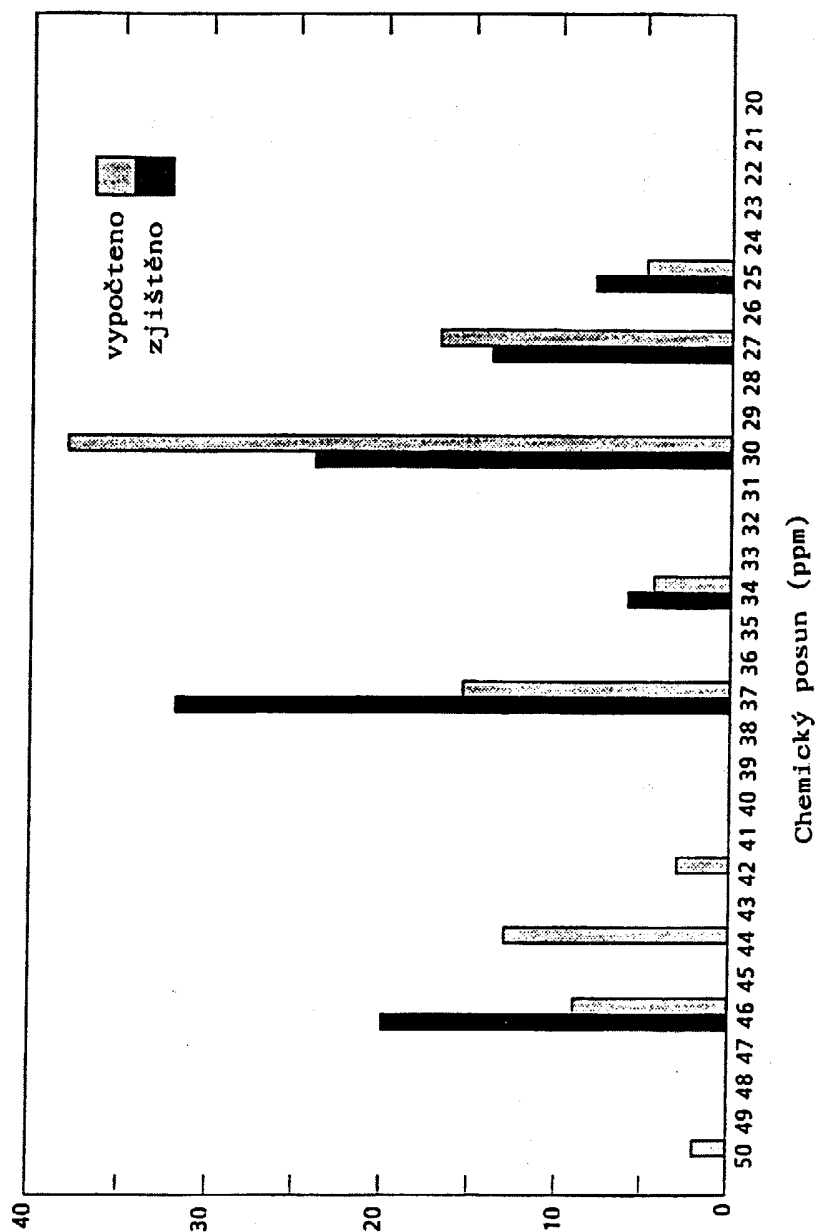
obr. 9

Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
47 mol. % styrenu, 15 % para-pata

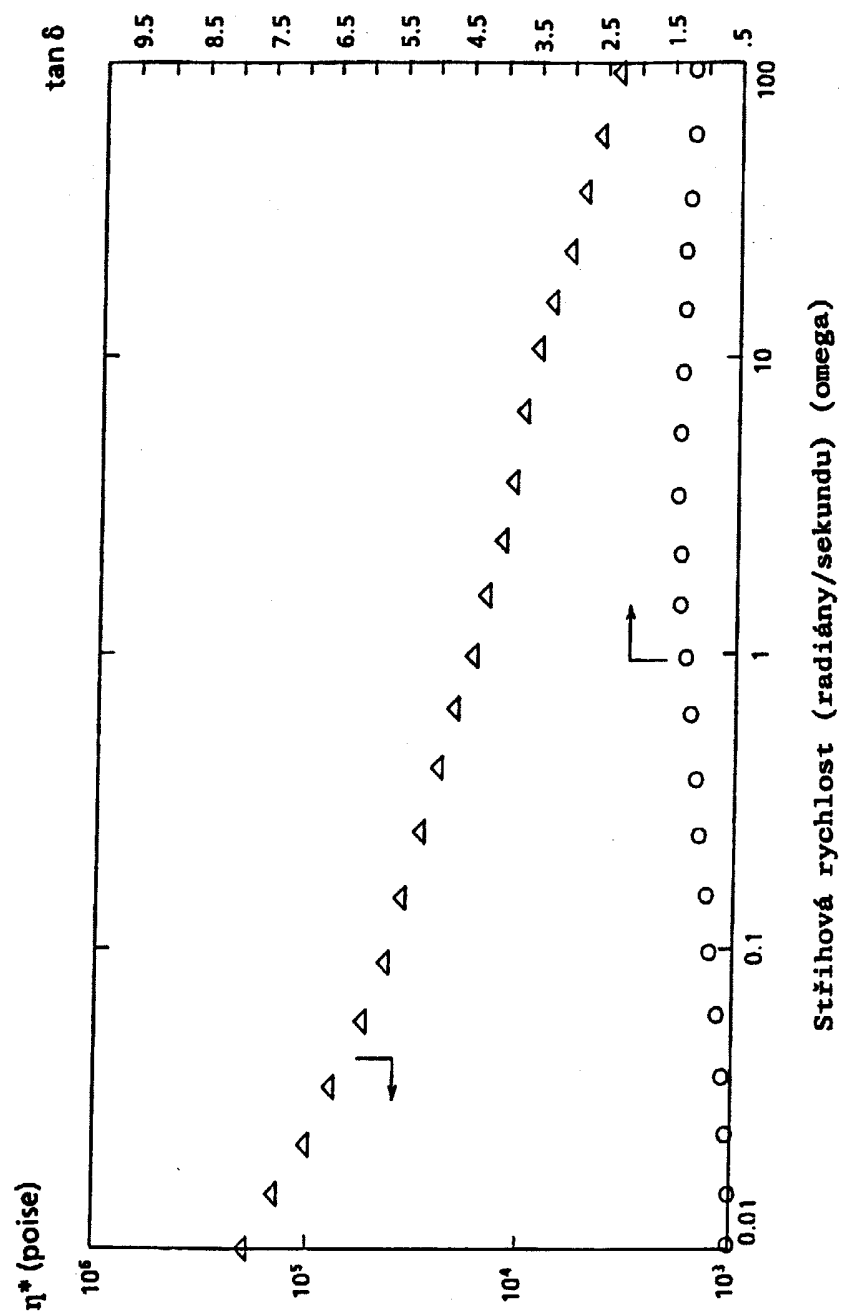


obr. 10

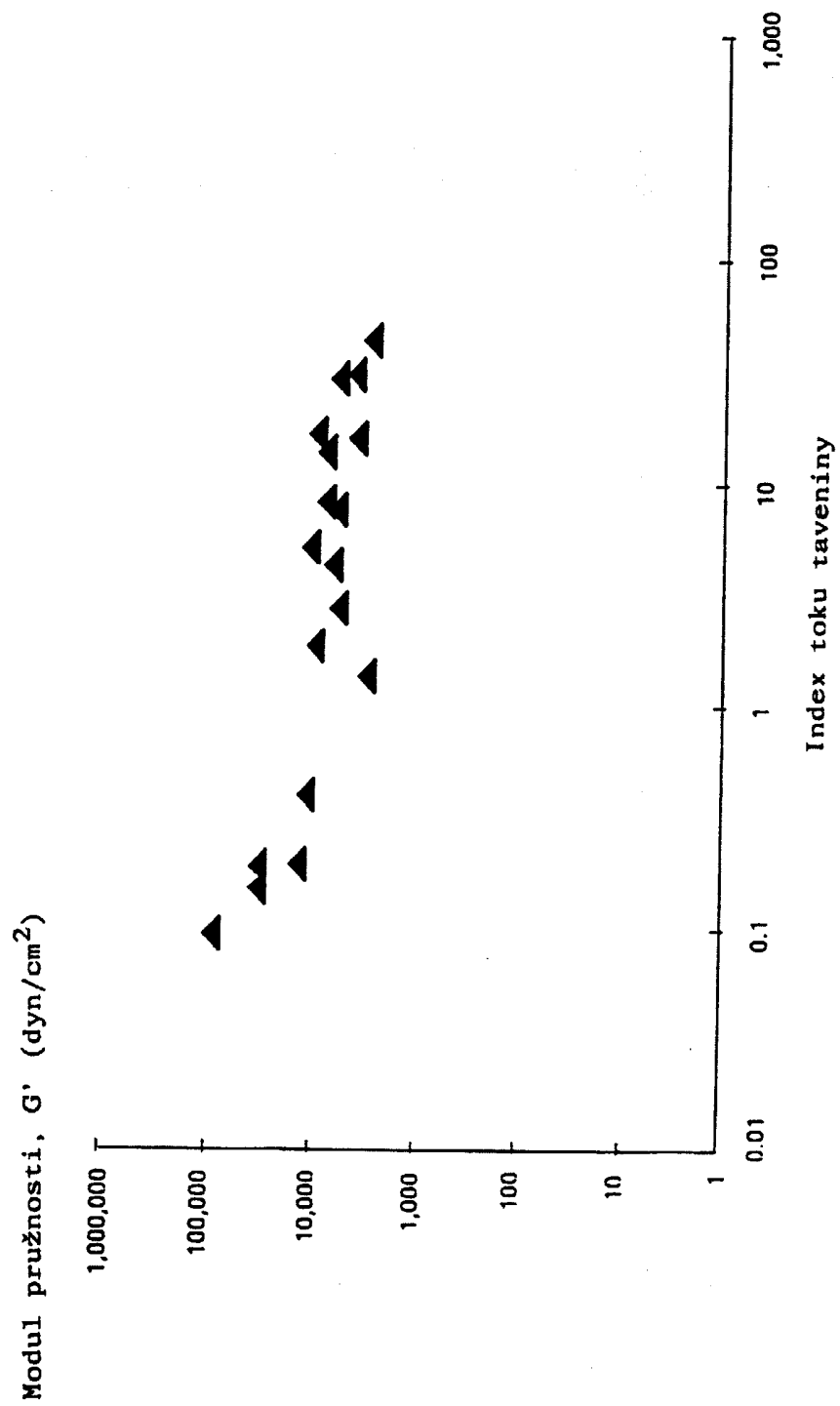
Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
37 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



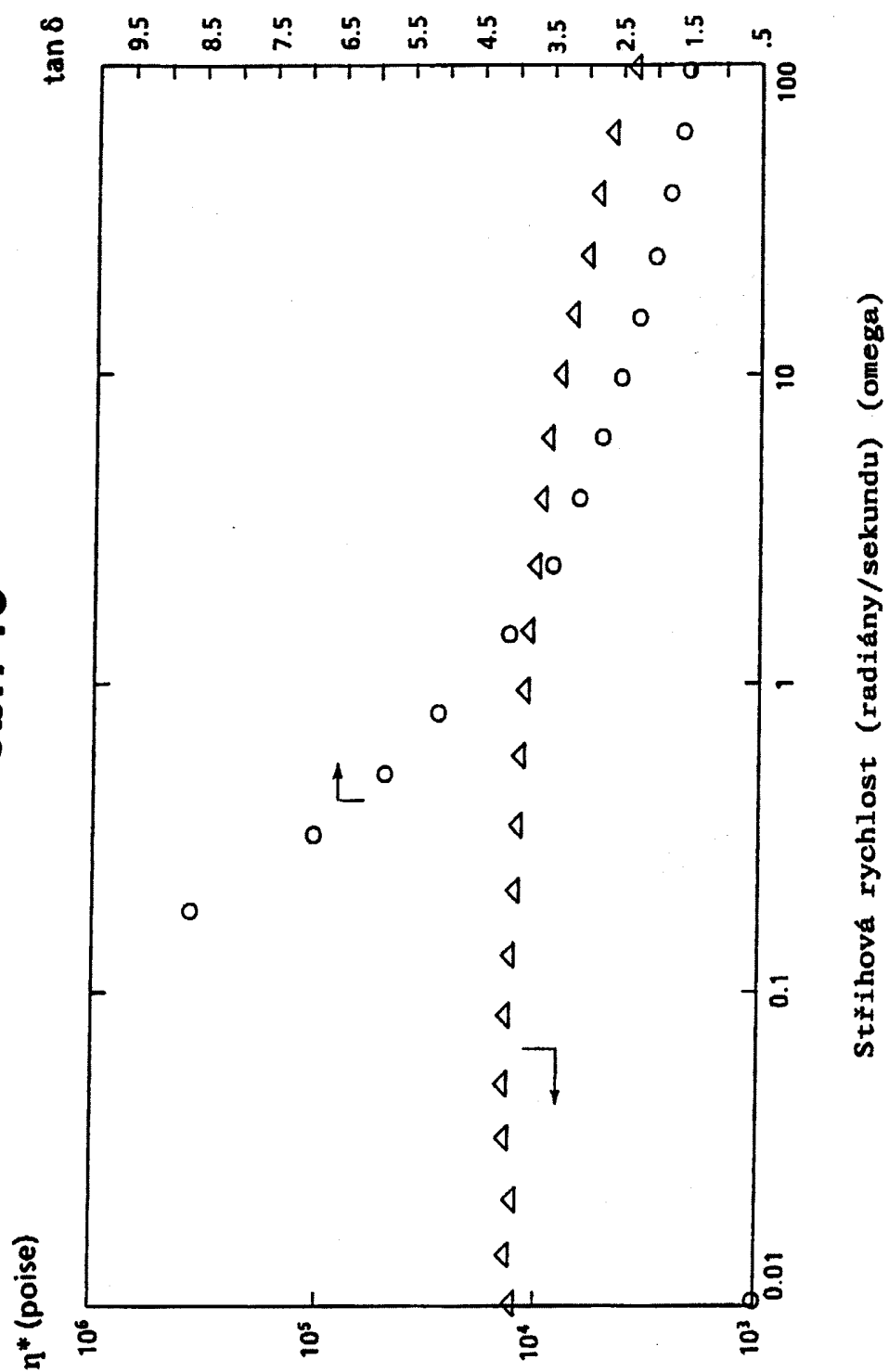
obr. 11



obr. 12



obr. 13



Konec dokumentu