

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 924

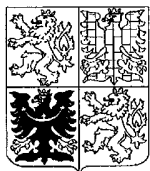
(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 F 17/00

C 08 F 10/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.08.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.09.1997 27.07.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/059000 1998/122958**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/16615**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/14221**

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI,
US;

(72) Původce:

Campbell Richard E. Jr., Midland, MI, US;
Shankar Ravi B., Midland, MI, US;
Timmers Francis J., Midland, MI, US;
Arriola Daniel J., Midland, MI, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Cyklopentafenantrenylové kovové komplexy a
způsob polymerace olefinů**

(57) Anotace:

Komplexy kovu ze skupiny 4 obsahující
cyklopentafenantrenylový ligand, jeho katalytický derivát a
jejich použití jako katalyzátorů pro polymeraci olefinů,
zejména pro kopolymeraci ethylenu a vinylaromatického
monomeru. Výsledné kopolymery jsou homogenní, pseudo-
statistické kopolymery ethylenu a vinylaromatického
monomeru, které mají "cluster-index" CI_{ES} menší než 1,0 a
obsah polymerizovaného vinylaromatického monomeru menší
než 50 molových procent.

CZ 2000 - 924 A3

17.08.00
IV 2000-924

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Pálkova 2

Cyklopentafenanthrenylové kovové komplexy a způsob polymerace olefinů

Oblast techniky

Vynález se týká skupiny komplexů kovů ze skupiny 4 periodického systému a polymeračních katalyzátorů na bázi těchto komplexů, které jsou zejména vhodné k použití při polymeračních procesech zaměřených na přípravu homopolymerů a kopolymerů olefinů nebo diolefinů, včetně kopolymerů obsahujících dva nebo více olefinů nebo diolefinů, jako jsou například kopolymery obsahující monovinylaromatický monomer a ethylen. Kromě toho jsou tyto katalyzátory unikátní v tom, že je možno je použít k přípravě nových polymerních produktů majících požadované fyzikální vlastnosti.

Dosavadní stav techniky

Kovové komplexy s omezenou geometrií a způsoby jejich přípravy jsou z dosavadního stavu techniky známy, viz například patent Spojených států amerických č. US-A-5,703,187. V této publikaci je rovněž popisován postup přípravy určitých nových kopolymerů ethylenu a stericky bráněných vinylových monomerů, včetně monovinylaromatických monomerů, které mají pseudo-statistické inkorporování stericky bráněných vinylových monomerů. Další informace týkající se katalyzátorů s omezenou geometrií je možno nalézt v patentech Spojených států amerických č. 5,321,106, 5,721,185, 5,374,696, 5,470,993, 5,541,349 a 5,486,632, a rovněž tak v publikované mezinárodní patentové přihlášce WO97/19463.

Popis přiložených obrázků

Na přiloženém obr. 1 je znázorněn ORTEP nákres jediného krystalu získaný z rentgenografických dat pro sloučeninu podle příkladu 3,

na obr. 2 je znázorněno ^1H NMR spektrum ES kopolymeru z pokusu 5.

Podstata vynálezu

Předmětný vynález se týká kovových komplexů odpovídajících obecnému vzorci IA:



ve kterém:

Cp znamená ligand s cyklopentafenanthrenylovým kruhovým systémem, případně substituovaný jedním nebo více ligandovými skupinami, zvolenými ze souboru zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, halogenidovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, hydrokarbylsiloxyskupinu, hydrokarbylsilylaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)aminovou skupinu, hydrokarbylenaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfinovou skupinu, hydrokarbylenfosfinovou skupinu, hydrokarbylsulfidovou skupinu, halogen-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, silyl-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsiloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsilylamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, di(hydrokarbyl)amino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylenamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfino-substituovanou

hydrokarbylovou skupinu,
hydrokarbylenfosfino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu
nebo hydrokarbylsulfido-substituovanou hydrokarbylovou
ligandovou skupinu, přičemž uvedené ligandové skupiny
obsahují až 40 atomů nepočítaje vodíkové atomy, a případně
dvě nebo více z výše uvedených ligandových skupin mohou
společně tvořit dvojvazný derivát, a dále případně jeden
nebo více uhlíkových atomů uvedeného
cyklopentafenanthrenylového kruhového systému může být
nahrazeno atomem dusíku nebo fosforu,

M je titan, zirkonium nebo hafnium ve formálním
oxidačním stavu +2, +3 nebo +4,

Z je buďto cyklická nebo ne-cyklická ligandová skupina
obsahující delokalizované π -elektrony, včetně druhého
cyklopentafenanthrenylového kruhového systému, která byla
výše definována v souvislosti s Cp, přičemž Z je vázána na
M prostřednictvím delokalizovaných π -elektronů a případně
kovalentně vázána na Cp prostřednictvím dvojvazné můstkové
skupiny, nebo Z znamená dvojvaznou skupinu postrádající
delokalizované π -elektrony, která je kovalentně vázána na Cp
a M, nebo tato část obsahuje jednu σ -vazbu, která je vázána
na Cp a neutrální dvouelektronový pár schopný tvořit
koordinačně-kovalentní vazbu na M, přičemž uvedená skupina Z
obsahuje bor nebo člen ze skupiny 14 periodické soustavy
prvků a rovněž obsahuje dusík, fosfor, síru nebo kyslík,

X znamená jednovaznou aniontovou ligandovou skupinu
obsahující až 60 atomů jiných než vodík,

L nezávisle na svém výskytu znamená neutrální ligační
sloučeninu obsahující až 20 atomů,

X' znamená dvojvaznou aniontovou ligandovou skupinu
obsahující až 60 atomů,

x je 0, 1, 2 nebo 3,

l je číslo od 0 do 2, a

x' je 0 nebo 1.

Výše uvedené komplexy mohou existovat jako oddělené krystaly případně v čisté formě, nebo jako směs s ostatními komplexy, ve formě solvatovaného aduktu, případně v rozpouštědle, zejména v organické kapalině, a rovněž tak ve formě dimeru nebo chelatovaného derivátu, přičemž uvedeným chelatačním činidlem je organická látka, jako je ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA).

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží katalyzátor k provádění polymerace olefinů, přičemž tento katalyzátor obsahuje:

(A)

(1) kovový komplex obecného vzorce IA, a

(2) aktivační kokatalyzátor,

přičemž molární poměr (1) ke (2) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10000 do 100 : 1,

nebo

(B) reakční produkt získaný převedením kovového komplexu obecného vzorce (IA) na aktivní katalyzátor za použití aktivační metody.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup polymerace olefinů zahrnující kontaktování jednoho nebo více α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku za polymeračních podmínek s katalyzátorem obsahujícím:

(A)

(1) kovový komplex obecného vzorce IA, a

(2) aktivační kokatalyzátor,

přičemž molární poměr (1) ke (2) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10000 do 100 : 1,

nebo

(B) reakční produkt získaný převedením kovového komplexu obecného vzorce (IA) na aktivní katalyzátor za použití aktivační metody.

Katalyzátory a polymerační postupy podle předmětného vynálezu jsou zejména vhodné pro přípravu olefinových homopolymerů, kopolymerů dvou nebo více olefinů, zejména kopolymerů ethylenu a vinylaromatických monomerů, jako je například styren, a interpolymérů tří nebo více polymerizovatelných monomerů za použití širokého rozsahu polymeračních podmínek a zejména při zvýšené teplotě. Tyto katalyzátory a postupy jsou zejména vhodné k přípravě ethylenových homopolymerů, kopolymerů ethylenu a jednoho nebo více vyšších α -olefinů (to znamená olefinů, které obsahují 3 nebo více uhlíkových atomů), kopolymerů ethylenu, propylenu a dienu (EPDM kopolymerů), kopolymerů ethylenu a vinylaromatických monomerů, jako je například styren (ES polymery), kopolymerů ethylenu, styrenu a dienu (ESDM polymery) a kopolymerů ethylenu, propylenu a styrenu (EPS polymerů). Jako příklad vhodných dienových monomerů je možno uvést ethylidennorbornen, 1,4-hexadien nebo podobné konjugované nebo ne-konjugované dieny.

Tyto ES polymery připravené za použití určitých katalytických kompozic podle předmětného vynálezu, jsou kromě toho významné touto skutečností, že vykazují novou fyzikální strukturu charakterizovanou pravidelným, homogenním inkorporováním vinylaromatického monomeru do polymerního řetězce v porovnání s běžnými ES polymery, ve kterých vinylaromatický monomer má tendenci k inkorporování ve shlucích střídajících se komonomerů. Tyto polymery vykazují nižší špičkové hodnoty teploty tavení a teploty přechodu do skelného stavu (T_g) než je tomu u porovnatelných

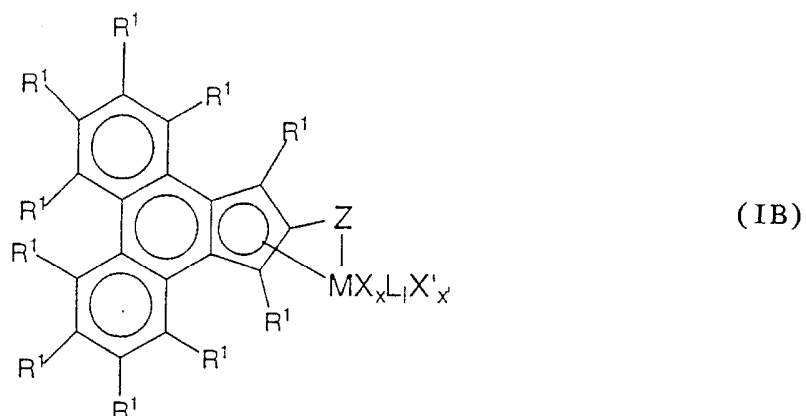
kompozic, přičemž molekulové hmotnosti polymeru a distribuce molekulové hmotnosti je srovnatelná s předtím známými ES polymery.

Tyto katalyzátory podle předmětného vynálezu mohou být rovněž nanесeny na nosičovém materiálu a použity pro polymerační postupy prováděné v suspenzi nebo v plynové fázi. Tento katalyzátor podle předmětného vynálezu může být předem polymerizován jedním nebo více olefinovými monomery *in situ* v polymeračním reaktoru nebo v odděleně prováděném procesu, přičemž se oddělí meziprodukt před-polymerizovaného katalyzátoru před vlastním provedením hlavního polymeračního procesu.

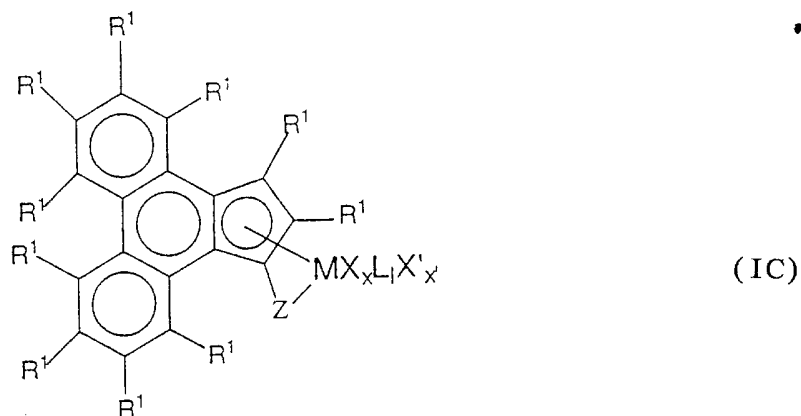
Všechny odkazy týkající se na periodické tabulky prvků uvedené v popisu předmětného vynálezu se vztahují na periodickou soustavu prvků uvedenou v publikaci : *The Periodic Table of the Elements, publikovanou a s copyright CRC Press, Inc., 1995*. Rovněž je třeba uvést, že všechny odkazy týkající se uvádění skupiny nebo skupin se týkají skupiny nebo skupin odpovídající této periodické tabulce prvků, při použití IUPAC systému číslování skupin.

Ligandy v podobě cyklopentafenanthrenylového kruhového systému, Cp, se objevují v několika isomerních uspořádání různých kruhů, přičemž tato uspořádání se obvykle označují v názvu kurzívoým písmenkem. V rámci předmětného vynálezu jsou vhodné všechny známé ne-ekvivalentní isomerní formy (označované jako *a*, *b*, *c* a *l* forma). Výhodné ligandy představující cyklopentafenanthrenylový kruhový systém jsou na bázi cyklopenta[*c*]fenanthrenylových nebo cyklopenta[*l*]fenanthrenylových skupin.

Výhodnými kovovými komplexy podle předmětného vynálezu jsou komplexy odpovídající označení 1H-cyklopenta[1]-fenanthrenylové kovové komplexy, přičemž odpovídají obecnému vzorci IB:



nebo obecnému vzorci IC:



ve kterých:

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

R¹ navzájem na sobě nezávisle v každém jednotlivém výskytu znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylvou skupinu, halogenidovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, hydrokarbylsiloxyskupinu, hydrokarbylsilylaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)aminovou

skupinu, hydrokarbylenaminovou skupinu,
 di(hydrokarbyl)fosfinovou skupinu, hydrokarbylenfosfinovou
 skupinu, hydrokarbylsulfidovou skupinu,
 halogen-substituovanou hydrokarbylovou skupinu,
 hydrokarbyloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu,
 silyl-substituovanou hydrokarbylovou skupinu,
 hydrokarbylsiloxysubstituovanou hydrokarbylovou skupinu,
 hydrokarbylsilylamino-substituovanou hydrokarbylovou
 skupinu, di(hydrokarbyl)amino-substituovanou hydrokarbylovou
 skupinu, hydrokarbylenamino-substituovanou hydrokarbylovou
 skupinu, di(hydrokarbyl)fosfino-substituovanou
 hydrokarbylovou skupinu,
 hydrokarbylenfosfino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu
 nebo hydrokarbylsulfido-substituovanou hydrokarbylovou
 ligandovou skupinu, přičemž uvedená skupina R^1 obsahuje až
 40 atomů nepočítaje vodíkové atomy, a případně dvě nebo více
 z výše uvedených sousedících skupin R^1 mohou společně tvořit
 dvojvazný derivát, čímž vytváří nasycený nebo nenasycený
 kondenzovaný kruh, a dále případně jeden nebo více
 uhlíkových atomů libovolného z výše uvedených kruhů může být
 nahrazeno atomem dusíku nebo síry,

Z znamená dvojvazný zbytek postrádající delokalizované
 π -elektrony, nebo tento zbytek obsahuje jednu σ - vazbu a
 neutrální dvouelektronový pár schopný vytvořit
 koordináčně-kovalentní vazbu na M, přičemž tento zbytek Z
 obsahuje bor nebo člen ze skupiny 14 periodické soustavy
 prvků a rovněž obsahuje dusík, fosfor, síru nebo kyslík,

X znamená jednovaznou aniontovou ligandovou skupinu
 obsahující až 60 atomů s výjimkou skupiny ligandů, které
 představují cyklické ligandové skupiny vázané na M
 prostřednictvím delokalizovaných π -elektronů,

L nezávisle na svém výskytu znamená neutrální ligační
 sloučeninu obsahující až 20 atomů,

X' znamená dvojvaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů,

x je 0, 1, 2 nebo 3,

l je číslo od 0 do 2, a

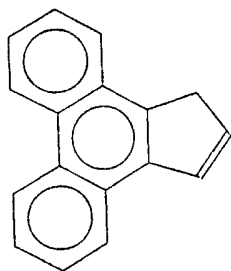
x' je 0 nebo 1.

V těchto kovových komplexech představují ve výhodném provedení skupiny L oxid uhelnatý, dále fosfiny, zejména trimethylfosfin, triethylfosfin, trifenylfosfin a bis(1,2-dimethylfosfino)ethan, dále skupinu $P(OR^4)_3$, ve které R^4 znamená hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, dále ethery, zejména tetrahydrofuran, aminy, zejména pyridin, bipyridin, tetramethylethylen-diamin (TMEDA), a triethylamin, dále olefiny a neutrální konjugované dieny obsahující 4 až 40 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 5 až 40 atomů uhlíku. Komplexy obsahující tyto neutrální dienové L skupiny jsou komplexy, ve kterých kov je ve formálním oxidačním stavu +2.

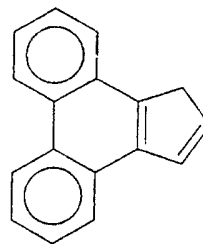
Dále pokud se týče uvedených kovových komplexů, X ve výhodném provedení představuje skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího hydro, halogen, hydrokarbyl, silyl a N,N-dialkylamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu. Počet skupin X závisí na oxidačním stavu M, jestli je Z dvojvazná skupina nebo není a zdali jsou přítomny nějaké neutrální dienové skupiny nebo dvojvazné skupiny X'. Pro odborníka pracujícího v daném oboru je zřejmé, že množství různých substituentů a identita Z jsou zvoleny tak, aby došlo k vyrovnaní nábojů, to znamená aby byl získán neutrální kovový komplex. Například, v případě, že Z je dvojvazná skupina a x je nula, x' je o dva menší než je formální oxidační stav M. V případě, že Z obsahuje jeden neutrální dvoelektronový koordinačně-kovalentní vazný

zbytek a M je ve formálním oxidačním stavu +3, potom x se může rovnat nule a x' je 1, nebo x se může rovnat 2 a x' se rovná nule. A jako poslední příklad, jestliže M je ve formálním oxidačním stavu +2, potom Z může být dvojjaderná ligandová skupina, přičemž x a x' se oba rovnají nule a může být přítomna jedna neutrální ligandová skupina L.

Cyklopentafenanthrenylové ligandy jsou z dosavadního stavu techniky známé, přičemž je možno je snadno připravit ze známých sloučenin metodami, které jsou odborníkům pracujícím v daném oboru běžně známy, přičemž je možno využít postupů nebo technik nebo metod analogických, které byly v tomto oboru publikovány, Například 1H-cyklopenta[1]fenanthren odpovídající obecnému vzorci

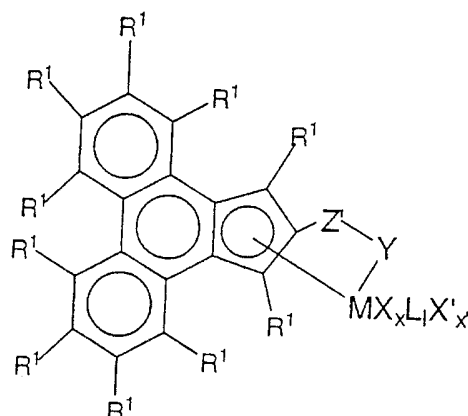


nebo



představuje všeobecně známou sloučeninu. Stejně jako odpovídající lithiová sůl, jsou tyto 1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl sloučeniny popisovány v publikaci *J. Org. Chem.* (54), 171-175 (1989).

Podle ještě výhodnějšího provedení podle předmětného vynálezu jsou uvedenými kovovými komplexy s ligandovým cyklopentafenanthrenylovým kruhovým systémem, které jsou použity v tomto vynálezu, 1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl komplexy odpovídající obecnému vzorci ID:



(ID)

ve kterém:

M znamená titan,

R^1 v každém svém výskytu znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu, aminoskupinu nebo amino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 atomů jiných než vodík,

Y znamená skupiny $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, $-PR^5-$, $-NR^5_2$ nebo $-PR^5_2$,

Z' znamená skupiny SiR^5_2 , CR^5_2 , $SiR^5_2SiR^5_2$, $CR^5_2CR^5_2$, $CR^5=CR^5$, $CR^5_2SiR^5_2$, BR^5 nebo GeR^5_2 ,

R^5 v každém místě svého výskytu navzájem na sobě nezávisle znamená atom vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a jejich kombinace, přičemž tento zbytek R^5 obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě skupiny R^5 ze Z' (v případě, že R^5 není vodík) nebo jedna skupina R^5 ze Z' a jedna skupina R^5 z Y tvoří kruhový systém,

X, L a X' mají stejný význam jako bylo uvedeno shora,

x je 0, 1 nebo 2,

l je 0 nebo 1, a

x' je 0 nebo 1,

s tou podmínkou, že:

v případě, že x je 2, x' je nula, M je ve formálním oxidačním stavu +4 (nebo M je ve formálním oxidačním stavu +3, jestliže Y je skupina $-NR_2^5$ nebo $-PR_2^5$) a X je aniontový ligand zvolený ze souboru zahrnujícího halogenid, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, di(hydrokarbyl)amidovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfidovou skupinu, hydrokarbylsulfidovou skupinu a silylovou skupinu, stejně jako jejich halogen-substituované, di(hydrokarbyl)amino-substituované, hydrokarbyloxy-substituované a di(hydrokarbyl)fosfino-substituované deriváty, přičemž X skupina obsahuje až 30 atomů nepočítaje vodík,

v případě, že x je 0 a x' je 1, M je ve formálním oxidačním stavu +4 a X' znamená dianiontový ligand vybraný ze souboru zahrnujícího hydrokarbadiylovou skupinu, oxyhydrokarbylenovou skupinu a hydrokarbylendioxy skupinu, přičemž skupina X obsahuje až 30 ne-vodíkových atomů,

v případě, že x je 1 a x' je 0, M je ve formálním oxidačním stavu +3 a X je stabilizační aniontová ligandová skupina vybraná ze souboru zahrnujícího allylovou skupinu, 2-(N,N-dimethylamino)fenylovou skupinu, 2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenylovou skupinu a 2-(N,N-dimethylamino)benzylovou skupinu,

a v případě, že x a x' jsou oba 0, 1 je 1, M je ve formálním oxidačním stavu +2 a L je neutrální konjugovaný nebo ne-konjugovaný dien, případně substituovaný jedním nebo více hydrokarbylovými skupinami, přičemž L obsahuje až 40 atomů uhlíku a je vázán na M prostřednictvím jeho delokalizovaných π -elektronů.

Nejvýhodnějšími kovovými komplexy podle předmětného vynálezu jsou výše uvedené komplexy obecného vzorce ID, ve

kterých M, R', X, L, X', Z', Y, x l a x' mají stejný význam jako bylo shora definováno, s tou podmínkou, že:

v případě, že x je 2, l a x' jsou oba nula, M je ve formálním oxidačním stavu +4 a X je nezávisle na místě svého výskytu methylová skupina, benzylová skupina nebo halogenidová skupina,

v případě, že x a l jsou nula, x' je jedna a M je ve formálním oxidačním stavu +4, X' je 1,4-butadienylová skupina, která tvoří metalocyklopentenový kruh s M,

v případě, že x je 1, l a x' je nula, M je ve formálním oxidačním stavu +3 a X je 2-(N,N-dimethylamino)benzylová skupina, a

v případě, že x a x' jsou nula, l je 1, M je ve formálním oxidačním stavu +2 a L je 1,4-difenyl-1,3-butadien nebo 1,3-pentadien.

Zejména výhodný aspekt týkající se těchto koordinačních komplexů, odpovídajících výše uvedenému obecnému vzorci ID, spočívá v tom, že jsou unikátním způsobem substituované v závislosti na jejich konečném použití. Konkrétně je možno uvést, že vysoce výhodné kovové komplexy, které se používají v katalytických kompozicích pro kopolymeraci ethylenu, jednoho nebo více monovinyларomatických monomerů a případně α -olefinu, cykloolefinu nebo diolefinu, obsahují komplexy výše uvedeného obecného vzorce ID, ve kterém M znamená titan, X je chlorid nebo methylová skupina, Z' znamená dimethylsilandiylovou skupinu, Y je t-butylamidová skupina nebo fenylamidová skupina, x je 2 a l a x' jsou 0, nebo komplex, ve kterém M znamená titan, X' znamená 1,3-pentadien, Z' znamená dimethylsilandiylovou skupinu, Y znamená t-butylamidovou skupinu nebo fenylamidovou skupinu, x a x' jsou 0 a l je 1.

Jako ilustrativní příklad kovových komplexy, které je možno použít podle předmětného vynálezu, je možno uvést následující komplexy:

(t-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(t-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[11]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(t-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(t-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(t-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[11]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[11]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-

17.08.00

-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,

17.08.00

(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium(II) 1,3-pentadien,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethyl-
-amino)benzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
-(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,

17.08.00

(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium(IV) dibenzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethyl-
-amino)benzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-

-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-

-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
 (cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
 (cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[11]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
 (cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
 -benzyl,
 (cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
 (cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
 (cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
 cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
 (cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[11]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
 (cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
 -benzyl,
 (cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
 (cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
 a (cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
 -fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl.

Tyto komplexy je možno připravit zkombinováním soli tetrahalogenidu nebo tetraamidu kovu ze skupiny 4 periodického systému s odpovídajícím ligandovým aniontem představujícím cyklopentafenanthrenylový kruhový systém v inertním ředidle. Případně je možno použít redukční

činidlo, přičemž tímto způsobem se získají komplexy o nižším oxidačním stavu, a k získání různých ligandových substituentů je možno použít standardních postupů pro výměnu ligandů. Postupy, kterých je možno vhodným způsobem upravit a přizpůsobit k danému použití podle předmětného vynálezu, jsou z dosavadního stavu techniky z oboru syntetické přípravy organokovových sloučenin dostatečně známé. Tyto syntézy se ve výhodném provedení provedou ve vhodném neinterferujícím rozpouštědle (to znamená v rozpouštědle, které neovlivňuje nepříznivým způsobem reakční průběh), při teplotě pohybující se v rozmezí od 100 °C do 300 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od -78 °C do 100 °C, nejvýhodněji v rozmezí od 0 do 50 °C. Termínem "redukční činidlo", který je použit v tomto textu se míní kov nebo sloučenina, která za redukčních podmínek způsobí redukci kovu M z vyššího oxidačního stavu na nižší oxidační stav. Jako příklad vhodných kovových redukčních činidel je možno uvést alkalické kovy, kovy alkalických zemin, hliník a zinek, dále slitiny alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je například amalgam sodíku a rtuti a slitina sodíku a draslíku. Jako příklad těchto vhodných redukčních sloučenin je možno uvést naftalenid sodný, grafit draselný, alkyllithiové sloučeniny, alkandienyllithiové nebo alkandienyl draslíkové sloučeniny a Grignardova reakční činidla. Nejvýhodnějším redukčním činidlem jsou alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, a zejména kovové lithium a kovový hořčík.

Mezi vhodná reakční média, která je možno použít pro přípravu komplexů podle předmětného vynálezu, je možno zařadit alifatické a aromatické uhlovodíky, ethery a cyklické ethery, zejména uhlovodíky s rozvětveným řetězcem, jako je například isobutan, butan, pentan, hexan, heptan,

oktan a jejich směsi, dále cyklické a alicyklické uhlovodíky, jako je například cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan a směsi těchto látek, dále aromatické sloučeniny a hydrokarbyl-substituované aromatické sloučeniny, jako je například benzen, toluen a xylen, dialkylethery obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, dialkyletherové deriváty (poly)alkylenglykolů obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, a tetrahydrofuran. Rovněž jsou vhodné směsi výše uvedených látek.

Tyto komplexy je možno uvést do katalyticky účinného stavu zkombinováním s aktivačním kokatalyzátorem nebo použitím některé aktivační metody. Mezi vhodné aktivační kokatalyzátory pro použití v předmětném vynálezu je možno zařadit polymerní nebo oligomerní aluminoxany, zejména methylaluminoxan, methylaluminoxan modifikovaný triisobutylhliníkem nebo diisobutylaluminoxan, dále neutrální Lewisovy kyseliny, jako jsou například sloučeniny prvků ze skupiny 13 substituované hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, zejména tri(hydrokarbyl)hliníkové nebo tri(hydrokarbyl)borové sloučeniny a halogenované deriváty těchto sloučenin (včetně perhalogenovaných derivátů), které obsahují 1 až 10 atomů uhlíku v každé hydrokarbylové nebo halogenované hydrokarbylové skupině, konkrétněji je možno uvést perfluorované tri(aryl)borové sloučeniny a nejvýhodněji tris(pentafluorfenyl)boran, dále nepolymerní kompatibilní nekoordinální iontovorné sloučeniny (včetně použití těchto sloučenin za oxidačních podmínek), zejména je výhodné použití amoniových, fosfoniových, oxoniových, karboniových, silyliových nebo sulfoniových solí kompatibilních nekoordinálních aniontů nebo ferroceniové soli kompatibilních nekoordinálních aniontů, a mezi aktivační

techniky je možno výhodně zařadit metodu objemové elektrolýzi (vysvětlenou detailněji v dalším popisu), a výhodná je rovněž kombinace výše uvedených kokatalyzátorů a aktivačních technik. Výše uvedené aktivační kokatalyzátory a aktivační techniky jsou z dosavadního stavu techniky známy, přičemž byly použity pro různé kovové komplexy, a známy jsou například z následujících publikací : patenty Spojených států amerických č. US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,350,723, a evropský patent EP-A-520,732 (ekvivalent patentové přihlášky Spojených států amerických USSN 07/876,268).

Zvláště výhodnými aktivačními kokatalyzátory jsou kombinace neutrálních Lewisových kyselin, zejména kombinace trialkylhliníkových sloučenin obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku v každé alkylové skupině a halogenované tri(hydrokarbyl)borové sloučeniny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku v každé hydrokarbylové skupině, zejména tris(pentafluorfenyl)boranu, dále kombinace směsí těchto neutrálních Lewisových kyselin s polymerním nebo oligomerním aluminoxanem a kombinace jedné neutrální Lewisovy kyseliny, zejména tris(pentafluorfenyl)boranu s polymerním nebo oligomerním aluminoxanem představují zejména vhodné aktivační kokatalyzátory. Ve výhodném provedení se molární poměr kovový komplex : tris(pentafluorfenyl)boran : aluminoxan pohybuje v rozmezí od 1 : 1 : 1 do 1 : 5 : 20, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 1 : 1,5 do 1 : 5 : 10.

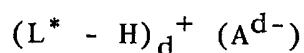
Vhodnými iontotvornými sloučeninami, vhodnými jako kokatalyzátory podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu, jsou sloučeniny obsahující kation, kterým je Bronstedova kyselina schopná poskytovat proton,

a kompatibilní nekoordinační anion A^- . V tomto textu se termínem "ne-koordinační" míní anion nebo látka, která buďto není koordinována na prekurzorový komplex obsahující kov ze skupiny 4 periodické soustavy a katalytický derivát od něj odvozený, nebo je pouze slabě koordinována na tyto komplexy a tím zůstává v podstatě labilní a může být nahrazena neutrální Lewisovou bází. Tento termín nekoordinační anion se specificky vztahuje na anion, který při svém fungování jako anion vyrovnávající náboj v kationtovém kovovém komplexu nepřenáší aniontový substituent nebo jeho fragment na uvedený kation za tvorby neutrálních komplexů. Termín "kompatibilní anionty" se vztahuje na anionty, která nejsou degradovány na neutrální stav jestliže se čerstvě vytvořený komplex rozkládá, přičemž představují neinterferující části (to znamená části, které neovlivňují nepříznivým způsobem daný děj) pokud se týče následující polymerace nebo jiného použití tohoto komplexu.

Mezi vhodné anionty patří takové anionty, které obsahují jeden koordinační komplex obsahující kov nesoucí náboj nebo metaloidní jádro, přičemž tento anion je schopen vyrovnávat náboj aktivní katalytické částice (kovový kation), která se tvoří jestliže se tyto dvě složky spojí. Rovněž je třeba uvést, že tento anion by měl být dostatečně labilní, aby mohl být nahrazen olefinickou, diolefinickou a acetylenicky nenasycenou sloučeninou nebo jinou neutrální Lewisovou bází, jako jsou například ethery nebo nitrily. Mezi vhodné kovy patří hliník, zlato a platina, ovšem tímto výčtem není rozsah možných použitých kovů nijak omezen. Mezi vhodné metaloidy patří bor, fosfor a křemík, ovšem tímto výčtem není rozsah možných použitých metaloidů nijak omezen. Sloučeniny obsahující anionty, které obsahují koordinační komplexy obsahující jeden kov nebo metaloidní atom jsou

samozřejmě z dosavadního stavu techniky všeobecně velice dobře známy a těchto sloučenin existuje veliké množství, zejména jsou běžně komerčně dostupné takové sloučeniny, které obsahují jeden atom boru v aniontové části.

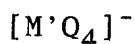
Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu patří mezi tyto kokatalyzátory sloučeniny obecného vzorce :



ve kterém :

L^* znamená neutrální Lewisovu bázi,
 $(L^* - H)^+$ je konjugovaná Bronstedova kyselina L^* ,
 A^{d-} představuje nekoordinační kompatibilní anion,
 který má náboj d^- , a
 d je celé číslo od 1 do 3.

Podle ještě výhodnějšího provedení A^{d-} odpovídá obecnému vzorci :



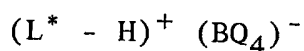
ve kterém :

M znamená bor nebo hliník ve formálním oxidačním stavu +3, a

Q je nezávisle v každém místě svého výskytu vybrán ze souboru zahrnujícího hydridovou skupinu, dialkylamidovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxidovou skupinu, halogen-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, halogen-substituovanou hydrokarbyloxyskupinu a halogen-substituovanou silylhydrokarbylovou skupinu (včetně perhalogenované hydrokarbylové skupiny, perhalogenované hydrokarbyloxyskupiny a perhalogenované silylhydrokarbylové

skupiny), přičemž tato skupina Q obsahuje až 20 uhlíkových atomů, s tou podmínkou, že maximálně v jednom případě Q znamená halogenid. Příklady vhodných hydrokarbyloxidových skupin Q jsou uvedeny v patentu Spojených států amerických č. US-A-5,296,433.

Podle ještě výhodnějšího provedení d je jedna, to znamená, že protiion má jeden negativní náboj a představuje tudíž anion A^- . Aktivační kokatalyzátory obsahující bor, které jsou zejména vhodné pro přípravu katalyzátorů podle předmětného vynálezu, mohou být reprezentovány následujícím obecným vzorcem :



ve kterém :

L^* má stejný význam jako bylo uvedeno shora,
B je bor ve formálním oxidačním stavu 3, a
Q znamená hydrokarbylovou skupinu,
hydrokarbyloxyskupinu, fluorovanou hydrokarbylovou skupinu,
fluorovanou hydrokarbyloxyskupinu nebo fluorovanou
silylhydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 ne-vodíkových atomů, s tou podmínkou, že maximálně v jednom případě
Q znamená hydrokarbylovou skupinu.

Výhodnými solemi Lewisových bazických sloučenin jsou amonné soli, ještě výhodněji trialkylamonné soli obsahující jeden nebo více alkylových skupin obsahujících 12 až 40 atomů uhlíku. Nejvýhodněji Q v každém místě svého výskytu znamená fluorovanou arylovou skupinu, zejména pentafluorfenylovou skupinu.

Jako ilustrativní příklad výše uvedených sloučenin

boru, které je možno použít jako aktivační kokatalyzátory pro přípravu katalyzátorů podle uvedeného vynálezu, přičemž ovšem tyto uvedené sloučeniny nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu, je možno uvést trisubstituované amonné soli, jako jsou například :

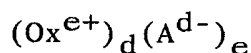
trimethylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
triethylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
tripropylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
tri(sek-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethylanilinium-n-butyltris(pentafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethylaniliniumbenzyltris(pentafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethylaniliniumtetrakis(4-(t-butyl)dimethylsilyl)-
-2,3,5,6-tetrafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethylaniliniumtetrakis(4-(triisopropylsilyl)-
-2,3,5,6-tetrafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethylaniliniumpentafluorfenoxytris(pentafluorfenyl)
-boritan,
N,N-diethylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
N,N-dimethyl-2,4,6-trimethylaniliniumtetrakis(pentafluor-
-fenyl)boritan,
dimethyloktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
methyldioktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
dále dialkylammoniové soli, jako například:
di-(i-propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
methyloktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
methyloktadodecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
a dioktadecylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan;
dále tri-substituované fosfoniové soli, jako například:
trifenylfosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
methyldioktadecylfosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
a tri(2,6-dimethylfenyl)fosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)

-boritan;

dále di-substituované oxoniové soli, jako například:
difenyloxoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
di(o-tolyl)oxoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
a di(oktadecyl)oxoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan;
dále di-substituované sulfoniové soli, jako například:
di(o-tolyl)sulfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
a methyloktadecylsulfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan.

Výhodnými $(L^*-H)^+$ kationty patří
methyldioktadecylamonný kation a dimethyloktadecylamonný
kation.

Další vhodné iontotvorné aktivační kokatalyzátory
představují sůl kationtového oxidačního činidla
a nekoordinačního kompatibilního aniontu, které jsou
reprezentovány obecným vzorcem :



ve kterém :

Ox^{e+} znamená kationtové oxidační činidlo, které má
náboj $e+$,

e je celé číslo od 1 do 3, a

A^{d-} a d mají stejný význam jako bylo shora uvedeno.

Jako příklad kationtových oxidačních činidel je možno
uvést feroceniový kation, feroceniový kation substituovaný
hydrokarbylovým zbytkem, Ag^+ nebo Pb^{+2} . Ve výhodném
provedení podle uvedeného vynálezu je možno mezi A^{d-} zařadit
anionty, které byly již definovány výše v souvislosti
s aktivačními kokatalyzátory obsahujícími Bronstedovu
kyselinu, zejména je možno uvést tetrakis(pentafluorfenyl)-

boritan.

Další vhodné iontotvorné aktivační kokatalyzátory obsahují sloučeninu, která představuje sůl karbeniového iontu nebo silyliového iontu a nekoordinačního kompatibilního aniontu reprezentovanou obecným vzorcem :



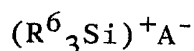
ve kterém :

C^+ znamená karbeniový ion, a

A^- má stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Mezi výhodné karbeniové ionty patří tritylový kation, to znamená trifenylmethylium.

Další vhodný iontotvorný aktivační kokatalyzátor obsahuje sloučeninu, která představuje sůl sililiového iontu a nekoordinačního kompatibilního aniontu, reprezentovanou obecným vzorcem :



ve kterém:

R^6 znamená hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku a

A^- má stejný význam jako bylo definováno shora.

Mezi výhodné silyliové soli jako aktivační kokatalyzátory patří trimethylsilyliumtetrakis-pentafluor-fenylboritan, triethylsilyliumtetrakis-pentafluor-fenylboritan a ether-substituované adukty těchto sloučenin. Silyliové soli jsou známy z dosavadního stavu techniky,

příčemž jsou obecně popisovány v publikaci: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, a rovněž tak v publikaci: *Lambert, J.B., a kol., Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. Použití výše uvedených silyliových solí jako aktivačních kokatalyzátorů pro adiční polymerační katalyzátory je uvedeno v patentu Spojených států amerických č. US-A-5,625,087.

Určité komplexy alkoholů, merkaptanů, silanolů a oximů s tris(pentafluorfenyl)boritanem jsou rovněž účinnými katalyzátorovými aktivátory a je možno je tudíž využít i v předmětném vynálezu. Tyto kokatalyzátory jsou popisovány v patentu Spojených států amerických č. US-A-5,296,433.

Metoda objemové elektrolýzy zahrnuje elektrochemickou oxidaci kovového komplexu provedenou za elektrolyzních podmínek v přítomnosti nosného elektrolytu obsahujícího nekoordinační inertní anion. Při provádění tohoto postupu se používá takových rozpouštědel, nosných elektrolytů a elektrolytických potenciálů k provedení této elektrolýzy, aby se během této reakce v podstatě netvořily elektrolyzní vedlejší produkty, které by mohly zapříčinit vznik katalyticky inaktivního kovového komplexu. Konkrétně je možno uvést, že vhodnými rozpouštědly jsou látky, které jsou kapalné za podmínek elektrolýzy (obvykle při teplotách pohybujících se v rozmezí od 0 do 100 °C), dále které jsou schopné rozpouštět nosný elektrolyt a které jsou inertní. Tímto termínem "inertní rozpouštědla" se míní taková rozpouštědla, která se neredukují ani neoxidují za reakčních podmínek použitých k provedení elektrolýzy. Všeobecně je možné, z hlediska požadované elektrolyzní reakce, vybrat rozpouštědlo a nosný elektrolyt tak, že nejsou ovlivňovány elektrickým potenciálem použitým k provedení požadované

elektrolýzy. Mezi výhodná rozpouštědla je možno zařadit difluorbenzen (všechny isomery), DME a směsi těchto uvedených látek.

Tuto elektrolýzu je možno provést ve standardním elektrolytickém článku, který obsahuje anodu a katodu (tyto části jsou rovněž označovány jako pracovní elektroda a protielektroda). Vhodnými materiály pro zhotovení tohoto článku jsou sklo, plastické materiály, keramické materiály a kovové materiály povlečené sklem. Elektrody se připraví z inertních vodivých materiálů, kterými se míní vodivé materiály, které nejsou ovlivňovány působením reakční směsi nebo reakčních podmínek. Mezi výhodné vodivé materiály patří platina a paládium. V obvyklém provedení se používá iontově permeabilních membrán, jako je například jemná skleněná frit, které oddělují článek na jednotlivé prostory, to znamená prostor s pracovní elektrodou a prostor s protielektrodou. Pracovní elektroda je ponořena do reakčního média obsahujícího kovový komplex, který je třeba aktivovat, rozpouštědlo, nosný elektrolyt a libovolné další látky požadované k úpravě elektrolyzního pochodu nebo ke stabilizování výsledného komplexu. Protielektroda je ponořena do směsi obsahující rozpouštědlo a nosný elektrolyt. Požadované napětí je možno stanovit teoretickými výpočty nebo experimentálně testováním článku za použití referenční elektrody, jako je například stříbrná elektroda, ponořená do elektrolytu článku. Rovněž se stanoví zbytkový proud článku, což je proud protékající aniž by byla prováděna elektrolýza. Elektrolýza je dokončena v okamžiku, kdy proud poklesne z požadované úrovně na úroveň zbytkového proudu. Tímto způsobem je možno snadno určit, že došlo k úplné konverzi původního kovového komplexu.

Mezi vhodné nosné elektrolyty patří soli obsahující kation a inertní kompatibilní nekoordinační anion A^- . Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se jako nosných elektrolytů používá solí odpovídajících obecnému vzorci :



ve kterém :

G^+ znamená kation, který je nereaktivní vůči výchozímu a konečnému komplexu, a

A^- má stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Jako příklad těchto kationtů G^+ je možno uvést amoniové nebo fosfoniové kationty substituované tetrahydrokarbylovými skupinami obsahující až 40 nevodíkových atomů. Ve výhodném provedení jsou těmito kationty tetra-n-butylamonný kation a tetraethylamonný kation.

Během aktivování těchto komplexů podle uvedeného vynálezu postupem objemové elektrolýzy se kation nosného elektrolytu přemísťuje k protielektrodě a anion A^- migruje k pracovní elektrodě, kde přechází na anion výsledného oxidovaného produktu. Buďto rozpouštědlo nebo kation nosného elektrolytu se redukuje na protielektrodě ve stejném molárním množství jako je množství vzniklého oxidovaného kovového komplexu na pracovní elektrodě. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu patří mezi nosné elektrolyty tetrahydrokarbylamonné soli tetrakis(perfluoraryl)boritanů, které obsahují 1 až 10 uhlíkových atomů v každé hydrokarbylové nebo perfluorarylové skupině, zejména je vhodný tetra(n-butylamonium)tetrakis-(pentafluorfenyl)boritan. Tato výše uvedená metoda byla

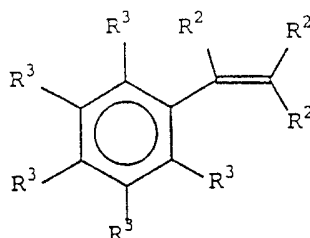
popsána v patentu Spojených států amerických č.
US-A-5,372,682.

Použitý molární poměr katalyzátoru ke kokatalyzátoru, výhodně použitý podle předmětného vynálezu, se pohybuje v rozmezí od 1 : 10000 do 100 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 5000 do 10 : 1, podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 1000 do 1 : 1. Aluminoxan, v případě, že je použit samotný jako aktivační kokatalyzátor, je použit ve velkém množství, obvykle přinejmenším stonásobně větším než je množství kovového komplexu, vyjádřeno jako molární poměr. V případě, že se jako aktivačního kokatalyzátor použije tris(pentafluorfenyl)boritan, potom se použije v molárním poměru ke kovovému komplexu v rozsahu od 0,5 : 1 do 10 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v rozsahu od 1 : 1 do 6 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 1 do 5 : 1. Zbývající aktivační kokatalyzátory se všeobecně používají v přibližně ekvimolárním množství vzhledem k množství kovového komplexu.

Tyto katalyzátory podle předmětného vynálezu, ať již nanesené na nosičovém materiálu za použití některé výše uvedené metody nebo v nenasené formě, je možno použít k polymerizování ethylenicky a/nebo acetylenicky nenasycených monomerů, které obsahují 2 až 100 000 uhlíkových atomů, buďto samotných nebo v kombinaci. Mezi monomery, které jsou vhodné k použití podle předmětného vynálezu, patří alifatické a aromatické sloučeniny obsahující vinylové nenasycené skupiny, a rovněž tak cyklické nenasycené sloučeniny, jako je například cyklobuten, cyklopenten a norbornen, včetně norbornenu substituovaného v 5 a 6 poloze hydrokarbylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 atomů

uhlíku, a diolefiny. Rovněž je možno do této skupiny zařadit směsi těchto monomerů, zejména směsi olefinů obsahující 2 až 8 atomů uhlíku s diolefinovými sloučeninami obsahujícími 4 až 40 atomů uhlíku. Jako příklad těchto druhých sloučenin je možno uvést ethylidennorbornen, 1,4-hexadien a norbornadien. Během provádění polymeračního postupu je možno připravit monomery s dlouhým řetězcem zakončené vinylovými skupinami, například v důsledku β -hydridové eliminace protonu z narůstajícího polymerního řetězce. Výsledkem tohoto procesu je inkorporování těchto extrémně dlouhých řetězců předem vyrobeného polymeru do výsledného polymeru, to znamená vznik větví s dlouhým řetězcem. Katalyzátory a postupy podle předmětného vynálezu jsou zejména vhodné k použití pro výrobu ethylen/propylenových kopolymerů, ethylen/1-butenových kopolymerů, ethylen/1-hexenových kopolymerů, ethylen/styrenových kopolymerů a ethylen/1-oktenových kopolymerů a rovněž tak k přípravě terpolymerů ethylenu, propylenu a ne-konjugovaného dienu, které se označují jako EPDM polymery, terpolymerů ethylenu, propylenu a styrenu označované jako EPS polymery, nebo terpolymerů ethylenu, styrenu a ne-konjugovaného dienu, označované jako ESDM polymery.

Mezi vinylaromatické monomery, které se používají v předmětném vynálezu, je možno zařadit ethylenové sloučeniny substituované arylovými skupinami obsahujícími 8 až 20 atomů uhlíku, které mají obecný vzorec:



ve kterém:

R^2 navzájem na sobě nezávisle při každém svém výskytu znamená vodík nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, a

R^3 navzájem na sobě nezávisle při každém svém výskytu znamená R^2 nebo halogen.

Mezi výhodné monomery je třeba zařadit olefiny obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, zejména ethylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-okten, 1-decen, makromolekulární α -olefiny s dlouhým řetězcem, a směsi uvedených látek. Mezi další výhodné monomery patří například styren, styren substituovaný alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku, tetrafluorethylen, norbornen, vinylbenzocyklobutan, ethylidennorbornen, 1,4-hexadien, 1,7-oktadien, vinylcyklohexan, 4-vinylcyklohexen, divinylbenzen a směsi těchto látek s ethylenem.

Mezi ještě výhodnější monomery je možno zařadit kombinace ethylenu a jednoho nebo více komonomerů vybrané ze skupiny zahrnující monovinylaromatické monomery, 4-vinylcyklohexen, vinylcyklohexan, norbornadien, ethyliden-norbornen, alifatické α -olefiny obsahující 3 až 10 atomů uhlíku (zejména propylen, isobutylen, 1-buten, 1-hexen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten a 1-okten), a dále dieny obsahující 4 až 40 atomů uhlíku. Mezi nejvýhodnější monomery je možno zařadit směsi ethylenu a styrenu, dále směsi ethylenu, propylenu a styrenu, dále směsi ethylenu, styrenu a ne-konjugovaného dienu, zejména ethylidennorbornen nebo 1,4-hexadien, a směsi ethylenu, propylenu a ne-konjugovaného dienu, zejména

ethylidennorbornen nebo 1,4-hexadien.

Všeobecně je možno uvést, že je možno tuto polymeraci provést za podmínek běžně známých z dosavadního stavu techniky, které se používají k provedení polymeračních reakcí Ziegler-Natta typu nebo Kaminsky-Sinn typu, to znamená podmínky zahrnující teplotu v rozmezí od přibližně 0 do 250 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od 30 °C do 200 °C, a tlaky v rozmezí od atmosférického tlaku (neboli 0,1 MPa) do 1000 MPa (neboli 10000 atmosfér). V případě potřeba je možno libovolně použít polymeračního postupu prováděného v suspenzi, roztoku, v suspenzi, v plynové fázi, polymeračního postupu s práškem v pevném stavu nebo jiných polymeračních provozních podmínek. V případě potřeby je možno použít nosičového materiálu, zejména je možno mezi tyto materiály zařadit oxid křemičitý, oxid hlinitý (aluminu) nebo polymer (zejména poly(tetrafluoroethylen) nebo polyolefin), a výhodně je tento nosičový materiál použit v případech, kdy jsou katalyzátory použity při polymeraci prováděné v plynové fázi. Tento nosičový materiál je ve výhodném provedení podle vynálezu použit v množství takovém, aby bylo dosaženo hmotnostního poměru katalyzátoru (vztaženo na kov) : nosičovému materiálu v rozmezí od 1 : 100 000 do 1 : 10, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 50 000 do 1 : 20 a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 10 000 do 1 : 30.

Při většině prováděných polymerizačních reakcí se použitý molární poměr katalyzátoru k polymerizovatelné sloučenině pohybuje v rozmezí od 10^{-12} : 1 do 10^{-1} : 1, ve výhodném provedení v rozmezí od 10^{-9} : 1 do 10^{-5} : 1.

Mezi vhodná rozpouštědla pro použití při provádění

polymerace v roztoku patří inertní kapaliny. Jako příklad těchto kapalin je možno uvést uhlovodíky s přímým nebo rozvětveným řetězcem, jako je například isobutan, butan, pentan, hexan heptan, oktan a směsi těchto látek, dále cyklické a alicyklické uhlovodíky, jako je například cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan a směsi těchto látek, dále perfluorované uhlovodíky, jako jsou například perfluorované alkany obsahující 4 až 10 atomů uhlíku, a alkyl-substituované aromatické sloučeniny, jako je například benzen, toluen, xylen a ethylbenzen. Mezi vhodná rozpouštědla je možno rovněž zařadit kapalně olefiny, které mohou působit jako monomery nebo komonomery.

Tyto katalyzátory podle předmětného vynálezu je možno použít v kombinaci s přinejmenším jedním dalším homogenním nebo heterogenním polymerizačním katalyzátorem ve stejném reaktoru nebo v oddělených reaktorech, které jsou vzájemně spojeny v sérii nebo paralelně a slouží k přípravě polymerních směsí o požadovaných vlastnostech. Jako příklad tohoto procesu je možno uvést postup popsany v mezinárodní publikované patentové přihlášce WO 94/00500, která je ekvivalentem patentové přihlášky Spojených států amerických US Serial Number č. 07/904,770, a rovněž tak US Serial Number 08/10958, podané 29.ledna 1993.

Při použití těchto katalyzátorů podle předmětného vynálezu je možno snadno získat ve vysokém účinku tohoto procesu interpolymery ethylenu, jeden nebo více vinylaromatických monomerů a případně α -olefin nebo diolefin, jehož hustota se pohybuje v rozmezí od $0,85 \text{ g/cm}^3$ do $1,1 \text{ g/cm}^3$, hodnoty indexu toku taveniny se pohybují v rozmezí od 0,01 do 20,0 dg/minutu a produkty s

inkorporováním velkých podílů vinylaromatických monomerů v pseudo-statistickém uspořádání. Pseudo-statistické inkorporování vinylaromatických monomerů je všeobecně známý jev, přičemž se jedná o to, že monomer je v podstatě statisticky inkorporován do polymeru, s tím rozdílem, že dva tyto vinylaromatické monomery, které mají stejnou orientaci, se nemohou v polymerním řetězci navzájem střídat. Tento postup byl popsán v patentu Spojených států amerických č. US-A-5,703,187.

Katalyzátory podle předmětného vynálezu je možno rovněž zejména výhodně použít pro výrobu ethylenových homopolymerů, ethylen/ α -olefinových kopolymerů a interpolymérů ethylenu a dienu a případně α -olefinů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku s vysokým podílem větvi s dlouhým řetězcem a inkorporací komonomeru. Použití těchto katalyzátorů podle předmětného vynálezu k provádění kontinuálních polymeračních procesů, zejména kontinuálních polymeračních procesů prováděných v roztoku, umožňuje použít zvýšených teplot v reaktoru, což příznivým způsobem ovlivňuje tvorbu polymerních řetězců s koncovými vinylovými skupinami, které je možno inkorporovat do narůstajícího polymeru a tím získat větve s dlouhým řetězcem. Použití těchto katalytických směsí podle předmětného vynálezu je dále výhodné v tom, že umožňuje ekonomickou výrobu ethylen/ α -olefinových kopolymerů, které mají podobnou zpracovatelnost při vysokém tlaku, proces s volnými radikály k výrobě nízkohustotního polyethylenu.

Katalytické kompozice podle předmětného vynálezu je možno výhodně použít k přípravě olefinových polymerů, které mají zlepšené zpracovávací vlastnosti polymerací samotného ethylenu nebo směsí ethylenu a α -olefinů s nízkou úrovní

dienu vyvolávajícího "H" větvení, jako je například norbornadien, 1,7-oktadien nebo 1,9-dekadien. Zcela jedinečná kombinace zvýšených teplot v reaktoru, vysoké molekulové hmotnosti (nebo nízkého indexu toku taveniny) při vysokých teplotách v reaktoru a vysoké reaktivity komonomeru výhodně umožňuje ekonomickou výrobu polymerů, které mají vynikající fyzikální vlastnosti a zpracovatelnost. Ve výhodném provedení mezi tyto polymery patří ethylen, α -olefiny obsahující 3 až 20 atomů uhlíku a "H"-větvený komonomer. Ve výhodném provedení podle vynálezu se tyto polymery vyrobí polymeračním procesem prováděným v roztoku, nejvýhodněji kontinuálním polymeračním procesem provedeným v roztoku.

Tyto katalytické kompozice je možno připravit jako homogenní katalyzátor přidavkem požadovaných komponent do rozpouštědla, ve kterém se provádí polymerační proces v roztoku. Tato katalytická kompozice může být rovněž připravena a použita jako heterogenní katalyzátor adsorbováním požadovaných komponent na inertním anorganickém nebo organickém částicovitém pevném materiálu. Jako příklady těchto pevných látek je možno uvést například oxid křemičitý (silika), silikagel, oxid hlinitý (alumina), trialkylhliníkové sloučeniny, a organické nebo anorganické polymerní materiály, zejména polyolefiny. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu se heterogenní katalyzátor připraví současným srážením tohoto kovového komplexu, inertní anorganické sloučeniny a aktivátoru, zejména amonné soli hydroxyaryl(trispentafluor-fenyl)boritanu, jako je například amonná sůl (4-hydroxy-3,5-diterc-butylfenyl)(trispentafluorfenyl)boritan. Výhodnou inertní anorganickou sloučeninou, vhodnou pro použití výše uvedenému účelu, je trialkylhliníková

sloučenina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových skupinách.

Jestliže se připravuje heterogenní nebo nanesená forma katalyzátoru, potom se tato katalytická kompozice použije při provádění polymeračního procesu v suspenzi nebo v plynové fázi. Praktickým omezením je to, že se polymerace v suspenzi provádí v kapalných ředidlech, ve kterých je tento polymerní produkt v podstatě nerozpustný. Ve výhodném provedení je tímto ředidlem k provádění polymeračního procesu v suspenzi jeden nebo více uhlovodíků obsahujících méně než 5 atomů uhlíku. V případě potřeby je možno použít nasycené uhlovodíky, jako je například ethan, propan nebo butan, jako celý podíl ředidla nebo jako část použité směsi ředidel. Podobným způsobem je možno použít jako veškeré ředidlo nebo jako část směsi použitých ředidel α -olefinový monomer nebo směs různých α -olefinových monomerů. Podle nejvýhodnějšího provedení, přinejmenším hlavní podíl ředidla je tvořen α -olefinovým monomerem nebo monomery, které jsou určeny k polymeraci.

V každém případě, musí být jednotlivé složky stejně jako oddělované katalytické komponenty chráněny před působením kyslíku a vlhkosti. Z tohoto důvodu musí být katalyzátorové složky a katalyzátor připraveny a oddělovány v atmosféře zbavené kyslíku a vlhkosti. Výhodně se tedy tyto reakce provádí v přítomnosti suchého inertního plynu, jako je například dusík.

Polymerizaci je možno provést vsázkovým způsobem nebo kontinuálním způsobem. Výhodný je ovšem kontinuální polymerační proces, při kterém se katalyzátor, ethylen, komonomer a případně rozpouštědlo zavádí kontinuálním

způsobem do reakční zóny a polymerní produkt se kontinuálním způsobem odvádí z této zóny.

Aniž by byl rozsah předmětného vynálezu nějak omezován, jednou z metod provádění uvedeného polymerizačního procesu je následující postup: použije se promíchávaný reaktor, do kterého se zavádí kontinuálním způsobem monomery, které jsou určeny k polymerizaci, společně s rozpouštědlem a případně s činidlem pro přenos řetězce. Tento reaktor obsahuje kapalnou fázi tvořenou v podstatě monomery společně s libovolným rozpouštědlem nebo dalším ředidlem a rozpuštěným polymerem. V případě potřeby je možno rovněž přidávat malé množství dienu indukujícího "H"-větvení, jako je například norbornadien, 1,7-oktadien nebo 1,9-dekadien. Katalyzátor a kokatalyzátor se kontinuálním způsobem zavádí do kapalné fáze v reaktoru. Teplotu a tlak v reaktoru je možno kontrolovat úpravou poměru rozpouštědlo/monomer, množství přidávaného katalyzátoru a rovněž tak chlazením nebo ohříváním pomocí chladících nebo ohřívacích hadů, plášťů nebo obou těchto prostředků najednou. Rychlost polymerace je možno kontrolovat rychlostí přidávání katalyzátoru. Obsah ethylenu v polymerním produktu se určí poměrem ethylenu ke komonomeru v reaktoru, který se kontroluje úpravou odpovídajících nastříkovaných množství těchto komponent do reaktoru. Molekulovou hmotnost polymerního produktu je možno kontrolovat případně kontrolováním dalších proměnných polymerizačního procesu, jako je teplota, koncentrace monomeru nebo výše uvedeným činidlem pro přenos řetězce, jako je například proud vodíku zaváděný do reaktoru, což je všeobecně dobře známo z dosavadního stavu techniky. Proud odváděný z reaktoru se uvádí do kontaktu s činidlem představujícím katalytický jed, jako je voda. Tento

polymerní roztok se případně ohřívá a polymerní produkt se regeneruje odstraněním plynných monomerů a rovněž tak zbytkového rozpouštědla nebo ředidla při sníženém tlaku, a v případě potřeby provedením dalšího odstranění těkavých složek v zařízení jakým je například devolatilizační extrudér. Při kontinuálně prováděním procesu se střední doba zdržení katalyzátoru a polymeru v reaktoru obecně pohybuje v rozsahu od 5 minut do 8 hodin, a ve výhodném provedení v rozmezí od 10 minut do 6 hodin. Při použití katalyzátoru podle předmětného vynálezu se podstatně sníží inkorporování velkých množství stericky bráněného monovinylového monomeru, jako je například vinylaromatický monomer, stericky bráněného monovinylového homopolymeru vytvořeného ze zbytkových množství monomeru.

Jak již bylo výše uvedeno, pomocí katalyzátorů podle předmětného vynálezu je možno vyrobit nové ES polymery. Zejména je možno v tomto směru zmínit kontinuální polymerační proces prováděný v roztoku, při kterém se připraví ES polymery, u kterých bylo zjištěno, že obsahují vysoce stejnoměrné inkorporování vinylaromatického monomeru. Tyto stejnoměrné ES polymery jsou charakterizovány unikátní ^{13}C NMR signaturou. zejména je třeba uvést, že tyto polymery jsou charakterizovány "cluster-indexem" neboli indexem shlukování, CI_{ES} , který je určen poměrem dvou píků ve ^{13}C NMR spektru. $\text{NMR}_{\text{f}}/\text{NMR}_{\text{E}}$, přičemž hodnota NMR_{f} představuje integrovanou plochu píku souvisícího pouze s triádami vinylaromatický monomer/ethylen/vinylaromatický monomer (SES) (obecně se vyskytující v oblasti přibližně 25 až 26,9 ppm), a hodnota NMR_{E} představuje integrovanou plochu píku souvisícího pouze s triádami obsahujícími jediný inkorporovaný vinylaromatický monomer (všeobecně se objevující v oblasti přibližně 27 až 29 ppm). V této

souvislosti je třeba zdůraznit, že oba typy polymerů vinylaromatických monomerů se inkorporují pseudo-statistickým způsobem, to znamená, že je zabráněno postupné nebo sousední inserci vinylaromatického monomeru hlava-pata do polymerního řetězce. Tato pseudo-statistická povaha se charakteristicky promítá do ^1H NMR spektra tohoto polymeru, které postrádá jakékoliv významné píky mezi dvěma píky umístěnými v oblasti přibližně 37 a 46 ppm. Ovšem ve stejnoměrných ES polymerech je možno shlukování inkorporovaného vinylaromatického monomeru ve střídajících se monomerních sekvencích identifikovat porovnáním plochy NMR_E píků s NMR_F píky jako funkce složení monomeru v polymeru.

Tento "cluster-index" neboli index shlukování, CI_ES , je možno vyjádřit matematickým způsobem použitím následujícího vztahu:

$$\text{CI}_\text{ES} = \left[\frac{\text{NMR}_\text{F}}{\text{NMR}_\text{E}} \right] \left[\frac{(4F_1 - 2)}{(1 - F_1)} \right]$$

ve kterém:

F_1 je molová frakce ethyleny v polymeru. Stejnoměrné pseudo-statistické ES polymery podle předmětného vynálezu jsou charakterizovány hodnotami CI_ES menšími než 1,0 při polymerním složení odpovídajícímu méně než 50 molových procent polymerizovaného vinylaromatického monomeru, ve výhodném provedení jsou tyto hodnoty CI_ES menší než 0,95 při složení odpovídajícímu méně než 47 molových procent polymerizovaného vinylaromatického monomeru.

Postup podle předmětného vynálezu je možno výhodně použít ke kopolymeraci olefinů v plynové fázi. Postup polymerace olefinů v plynové fázi, zejména postup homopolymerace a kopolymerace ethylenu a propylenu a kopolymerace ethylenu s vyššími α -olefiny, jako jsou například 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, jsou z dosavadního stavu techniky běžně známy. Při provádění těchto postupů je možno chlazení reaktoru provést aplikováním recyklu plynu, který se zavádí jako těkavá kapalina do lože reaktoru, kde dojde k odpařovacímu chladicímu efektu. Uvedenou těkavou kapalinou, použitou při provádění tohoto postupu, může být například těkavá inertní kapalina, například nasycený uhlovodík obsahující 3 až 8 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 4 až 6 atomů uhlíku. V případě, že jsou monomer nebo komonomer jako takové těkavá kapalina (nebo mohou být kondenzovány za vzniku kapaliny), je potom možno tuto kapalinu zavádět do lože a zde vytvořit odpařovací chladicí účinek. Jako příklad olefinových monomerů, které je možno použít tímto způsobem, je možno uvést olefiny obsahující tři až osm atomů uhlíku, ve výhodném provedení tři až šest atomů uhlíku. Těkavá kapalina se v horkém fluidizovaném loži odpařuje a vzniká plyn, která se smíchává s fluidizovaným plynem. V případě, že je touto těkavou kapalinou monomer nebo komonomer, potom tento monomer nebo komonomer podléhá do určité míry polymerizaci v tomto loži. Takto odpařená kapalina potom vystupuje z reaktoru jako část horkého recyklovaného plynu a vstupuje do části uzavřeného recyklového okruhu s kompresorem a tepelným výměníkem. Recyklovaný plyn se ochlazuje v tomto tepelném výměníku a v případě, že je teplota, na kterou se tento plyn ochlazuje pod teplotou rosného bodu, vyděluje se z tohoto plynu kapalina. Tato kapalina se potom vhodným způsobem recykluje kontinuálně do fluidizovaného lože.

V tomto případě je rovněž možno recyklovat vydělenou kapalinu do fluidizovaného lože ve formě kapiček kapaliny, které jsou unášeny proudem recyklovaného plynu. Tento typ procesu je popsán například v evropském patentu EP 89691, v patentech Spojených států amerických č. US-A-4,543,399, US-A-5,352,749 a v publikované mezinárodní patentové přihlášce WO 94/25495. Zejména výhodná metoda recyklování kapaliny do fluidního lože spočívá v tom, že se odděluje kapaliny od proudu recyklovaného plynu a tato kapalina se potom znovu se nastříkuje přímo do fluidizovaného lože, ve výhodném provedení za použití metody, při které se vytvářejí jemné kapičky kapaliny přímo v loži. Tento typ procesu je popsán v publikované mezinárodní patentové přihlášce WO 94/28032.

Tato polymerizační reakce, ke které dochází v loži fluidizovaném plynem, je katalyzována za současného kontinuálního nebo polo-kontinuálního přidávání katalyzátoru. Tento katalyzátor může být nanesený na anorganickém nebo organickém nosičovém materiálu, jak bylo zmiňováno ve shora uvedeném textu.

Polymer vzniká přímo ve fluidním loži katalyzovanou kopolymerací monomeru a jednoho nebo více komonomerů na fluidizovaných částicích katalyzátoru, naneseném katalyzátoru nebo předpolymeru uvnitř lože. Nastartování této polymerační reakce se provede použitím lože vzniklým předem vytvořenými částicemi polymeru, které jsou ve výhodném provedení podobné částicím připravovaného polyolefinu, načež následuje kondicionování tohoto lože za použití techniky, které jsou z dosavadního stavu techniky dostatečně známé. Tyto procesy je běžně komerčně využívají ve velkém průmyslovém měřítku k výrobě vysokohustotního

polyethylenu (HDPE), polyethylenu se střední hustotou (MDPE), lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) a polypropylenu.

Proces prováděný v plynné fázi může být například toho typu, při kterém se jako reakční zóny k provádění polymerizace používá mechanicky promíchávané lože nebo lože fluidizované plynem. Výhodný je proces, při kterém se polymerizační reakce provádí ve vertikálním válcovitém polymerizačním reaktoru obsahujícím fluidní lože polymerních částic udržované průtokem fluidizačního plynu nad děrovanou deskou fluidní mřížky.

Plyn používaný pro fluidizaci lože je tvořen monomermi nebo monomery, které se mají polymerizovat, a rovněž slouží jako teplovýmenné médium pro odvádění reakčního tepla z lože. Horké plyny odcházejí z horního konce reaktoru, obvykle přes stabilizační zónu, rovněž označovanou jako zónu se snižující se rychlostí, která má širší průměr než fluidní lože a kde mají jemné částice stržené proudem plynu možnost spadnout zpět do lože. Rovněž může být výhodné použití cyklonu pro odstranění velmi jemných částic z proudu horkého plynu. Plyn se pak normálně recykluje do lože pomocí dmyhadla nebo kompresoru a přes jeden výměník tepla, nebo přes více výměníků za účelem odstranění polymerizačního tepla z plynu. Vyrobený polymer se odvádí z fluidizovaného lože podle potřeby kontinuálním způsobem nebo diskontinuálním způsobem.

Postup prováděný v plynové fázi se podle předmětného vynálezu v praktických podmínkách provádí kontinuálním způsobem, při kterém se kontinuálním způsobem do reakční zóny reaktoru dodávají reakční látky a tím se vytváří

v reakční zóně reaktoru prostředí se stabilizovanými podmínkami v makroskopickém měřítku.

Obvykle se postupuje tak, že se fluidní lože procesu prováděného v plynové fázi provozuje při teplotách větších než 50 °C, ve výhodném provedení při teplotách v rozmezí od 60 °C do 110 °C, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 70 °C do 110 °C.

V obvyklém provedení molární poměr komonomeru k monomeru, použitý při provádění této polymerizace, závisí na požadované hustotě kompozice, která se má vyrobit, přičemž tento molární poměr je 0,5 nebo menší. V případě výroby látek s hustotou v rozmezí od 0,91 do 0,93 je výhodně poměr komonomeru k monomeru menší než 0,2, ve výhodném provedení menší než 0,05, podle ještě výhodnějšího provedení menší než 0,02, přičemž může být dokonce menší než 0,01. Obvykle je poměr vodíku k monomeru menší než 0,5, ve výhodném provedení menší než 0,2, podle ještě výhodnějšího provedení menší než 0,05 a podle ještě výhodnějšího provedení menší než 0,02, přičemž dokonce může být menší než 0,01.

Výše popsané rozsahy provozních proměnných jsou vhodné při provádění procesu podle vynálezu v plynové fázi, přičemž mohou být rovněž vhodné pro další jiné postupy adaptovatelné na tento postup podle vynálezu.

Postupy prováděné v plynové fázi, na které je možno adaptovat postup podle předmětného vynálezu, je popisován v celé řadě patentu a patentových přihlášek, jako například patenty Spojených států amerických č. US-A-4,588,790, US-A-4,543,399, US-A-5,352,749, US-A-5,436,304,

US-A-5,405,922, US-A-5,462,999, US-A-5,461,123,
US-A-5,453,471, US-A-5,032,562, US-A-5,028,670,
US-A-5,473,028, US-A-5,106,804, US-A-5,541,270 a evropské
patentové přihlášky 659,773, 692,500, patentové přihlášky
PCT WO 94/29032, WO 94/25497, WO 94/25495, WO 94/28032,
WO 95/13305, WO 94/26793 a WO 95/07942.

Příklady provedení vynálezu

Předpokládá se jako samozřejmé, že předmětný vynález je realizovatelný v nepřítomnosti složek, která nebyly specificky zmíněny. V následujících příkladech je bližším způsobem objasněn předmětný vynález, ve kterých jsou uvedeny další detaily jeho konkrétního provedení, přičemž ovšem těmito příklady není rozsah vynálezu nijak omezen. Pokud není jinak uvedeno jsou všechny díly a procenta uvedeny jako díly a procenta hmotnostní. Všechny syntetické postupy byly provedeny pod atmosférou suchého dusíku za použití kombinace rukávového boxu a vysokovakuové techniky. V případech, kdy se uvádí termín "přes noc" znamená to dobu v rozmezí 14 až 20 hodin. Termínem "teplota místnosti" se míní teplota v rozmezí od 20 do 25 °C.

P ř í k l a d 1

Postup přípravy lithium-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-ylu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů, do které bylo přidáno 1,42 gramu (což je 0,00657 molu) 1H-cyklopenta[1]fenanthrenu a 120 mililitrů benzenu, načež bylo po kapkách přidáváno 4,2 mililitru 1,60 M roztoku n-BuLi ve směsi hexanů. Tento roztok byl potom ponechán promíchávat po dobu přes noc. Takto získaná lithiová sůl byla potom oddělena filtrací,

promyta dvakrát 25 mililitry benzenu a usušena ve vakuu. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,426 gramu (97,7 %).

Postup přípravy (1H-cyklopenta[1]fenanthren-1-yl)dimethyl-chlorsilanu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů, do které bylo přidáno 4,16 gramu (což je 0,032 molu) dimethyldichlorsilanu (Me_2SiCl_2) a 250 mililitrů tetrahydrofuranu (THF), načež byl pomalu po kapkách přidán roztok obsahující 1,45 gramu (což je 0,0046 molu) lithium-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-ylu v THF. Tento roztok byl potom promícháván po dobu přibližně 16 hodin, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a zbyl olejový zbytek, který byl potom extrahován toluenem, tento podíl byl zfiltrován přes filtrační činidlo tvořené křemelinou (CeliteTM), tento filtr byl dvakrát promyt toluenem a produkt byl sušen za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán produkt ve výtěžku 1,898 gramu (99,5 %). Analýzou metodou ¹H NMR bylo zjištěno, že isomer byl hlavně substituován v poloze 1.

Postup přípravy (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl-(t-butylamino)silanu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů, do které bylo přidáno 1,98 gramu (což je 0,0064 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethylchlorsilanu a 250 mililitrů hexanu, načež byly přidány 2,0 mililitry (což je 0,0160 molu) t-butylaminu. Tato reakční směs byla potom ponechána míchat po dobu několika dní, načež byla zfiltrována přes filtrační činidlo tvořené křemelinou (CeliteTM) a následovalo dvojí promytí

hexanem. Získaný produkt byl oddělen odstraněním zbytkového rozpouštědla za sníženého tlaku. Výtěžek takto odděleného produktu byl 1,98 gramu (což je 88,9 %). Analýzou metodou ^1H NMR bylo zjištěno, že isomer byl hlavně substituován v poloze 2 v důsledku migrace silanového substituentu.

Postup přípravy dilithio(1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-dimethyl(t-butylamido)silanu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů, do které bylo přidáno 1,03 gramu (což je 0,0030 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silanu a 120 mililitrů benzenu, načež bylo potom po kapkách přidáno 3,90 mililitru roztoku 1,6 M n-BuLi ve směsi hexanů. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu přibližně 16 hodin. Získaný produkt byl oddělen filtrací, promyt dvakrát benzenem a usušen za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,08 gramu (100 %).

Postup přípravy (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů, do které bylo přidáno 1,17 gramu (což je 0,0030 molu) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 120 mililitrů THF, načež bylo přidáno rychlým přikapáním 50 mililitrů THF roztoku obsahujícího 1,08 gramu dilithio(1H-cyklopenta[1]-fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silanu. Tato reakční směs byla promíchávána při teplotě 20 až 25 °C po dobu 1,5 hodiny, přičemž po tomto časovém intervalu bylo přidáno 0,55 gramu (0,002 molu) pevného chloridu olovnatého PbCl_2 . Po promíchání, které trvalo další 1,5 hodiny, byl použitý THF

odstraněn za použití vakua a zbytek byl extrahován toluenem, načež byl produkt zfiltrován a usušena za sníženého tlaku, čímž byla získána oranžová pevná látka. Výtěžek produktu byl 1,31 gramu (93,5 %).

P ř í k l a d 2

Postup přípravy (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl-(t-butylamido)silantitaniumdimethylu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 100 mililitrů obsahující 0,480 gramu (což je 0,00104 molu) (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl-(t-butylamido)silantitaniumdichloridu a 50 mililitrů diethyletheru, přičemž bylo po kapkách přidáno 0,75 mililitrů 3,0 M roztoku MeMgBr v diethyletheru. Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat po dobu 0,5 hodiny. Těkavý podíl byl potom odstraněn za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován hexanem a potom byl zfiltrován. Požadovaný produkt byl potom oddělen odstraněním rozpouštědla za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem bylo získán produkt ve formě žluté pevné látky.
Výtěžek : 0,196 gramu (44,8 %).

P ř í k l a d 3

Postup přípravy (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl-(t-butylamido)silantitanium 1,4-difenylbutadienu.

Podle tohoto postupu bylo použito suspenze obsahující (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)-silantitaniumdichlorid (3,48 gramu, což je 0,0075 molu) (vyrobený upraveným postupem podle příkladu 1) a 1,551 gramu (což je 0,0075 molu) 1,4-difenylbutadienu v 80 mililitrech toluenu o teplotě 70 °C, přičemž k této suspenzi bylo

přidáno 9,9 mililitru 1,6 M roztoku n-BuLi (0,0150 molu). Tento roztok okamžitě ztmavnul. Teplota se potom zvýšila tak, aby směs byla přivedena k varu pod zpětným chladičem a tato reakční směs byla potom udržována při této teplotě po dobu 2 hodin. Získaná směs byla ochlazená na teplotu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a těkavé látky byly odstraněny za sníženého tlaku. Zbytek byl potom suspendován v 60 mililitrech směsi hexanů při teplotě $20\text{ až }25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a potom udržován po dobu 16 hodin. Takto získaná směs byla potom chlazená při teplotě $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Pevný podíl byl oddělen na skleněné fritě vakuovou filtrací a potom sušen za sníženého tlaku. Takto získaná usušená pevná látka byla potom umístěna do patrony se skleněnými vlákny a extrahována kontinuálním způsobem hexany za použití extraktoru soxhlet. Po 6 hodinách byl ve vroucí nádobě pozorován vznik krystalické pevné látky. Získaná směs byla ochlazená na teplotu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, produkt byl oddělen filtrací ochlazené směsi a usušen za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem bylo získáno 1,62 gramu tmavé krystalické pevné látky. Filtrát byl odstraněn. Pevné látky byly promíchány v extraktoru a extrakce pokračovala s dalším přidaným podílem směsi hexanů, přičemž tímto způsobem bylo získáno dalších 0,46 gramu požadovaného produktu ve formě tmavé krystalické pevné látky.

Vzorek tohoto produktu byl analyzován rentgenovou difrakcí, metodou ^1H NMR, ^{13}C NMR spektroskopickou analýzou, elementární analýzou a rentgenovou difrakcí. Struktura ORTEP z jediného krystalu získaná z rentgenové analýzy je zobrazena na obr. 1. Práškovou rentgenovou difrakční analýzou bylo potvrzeno, že vzorek představuje tento produkt.

Postup přípravy (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-
-dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdichloridu.

Postup přípravy lithium 3-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-
2-ylu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů, které bylo umístěno 1,26 gramu (což je 0,00547 molu) 3-methyl-1H-cyklopenta[1]fenathrenu a 120 mililitrů benzenu, přičemž bylo přidáno po kapkách 3,60 mililitru 1,60 M roztoku n-BuLi ve směsi hexanu. Tento roztok byl potom ponechán promíchávat po dobu přes noc. Lithiová sůl byla potom oddělena odfiltrováním, načež byla promyta dvakrát 25 mililitry benzenu a usušena ve vakuu. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,250 gramu (96,9 %).

Postup přípravy (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-
-dimethylchlorsilanu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádobky s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů, ve které bylo obsaženo 1,71 gramu (což je 0,01323 molu) dimethylchlorsilanu (Me_2SiCl_2) a 250 mililitrů tetrahydrofuranu (THF), přičemž byl přidán po kapkách roztok obsahující 1,25 gramu (což je 0,00529 molu) lithium 3-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-ylu v 60 mililitrech THF. Tento roztok byl potom promícháván po dobu přes noc, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku, přičemž zbyl podíl pevné látky, který byl extrahován toluenem, produkt byl zfiltrován přes křemelinu jako filtrační prostředek (CeliteTM), načež byl produkt promyt toluenem a usušen za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,699 gramu (97,7 %). Analýzou metodou ^1H NMR bylo zjištěno, že převažující isomer byl substituován

v poloze 1.

Postup přípravy (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-
-dimethyl(t-butylamino)silanu

Podle tohoto provedení bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů obsahující 1,699 gramu (což je 0,00536 molu) (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-
-dimethylchlorsilanu a 100 mililitrů hexanu a 150 mililitrů toluenu, načež bylo přidáno 0,975 gramu (což je 0,0132 molu) 1t-butylaminu. Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat po dobu několika dní, načež byla zfiltrována za použití křemeliny jako filtračního prostředku (CeliteTM) a produkt byl promyt dvakrát hexanem. Produkt byl oddělen odstraněním zbytkového rozpouštědla za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,785 gramu (94,6 %). Analýzou metodou ¹H NMR bylo zjištěno, že převažující isomer byl substituován v poloze 2.

Postup přípravy dilithio (1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silanu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů obsahující 1,7785 gramu (což je 0,00498 molu) (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-
-dimethyl(t-butylamino)silanu a 120 mililitrů hexanu, přičemž bylo potom přidáno po kapkách 6,50 mililitru 1,6 M roztoku n-BuLi ve směsi hexanů. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Získaný produkt byl potom izolován filtrací, načež byl promyt dvakrát hexanem a usušen za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,544 gramu (83,7 %).

Postup přípravy (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů, do které bylo přidáno 1,540 gramu (což je 0,00417 molu) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 130 mililitrů THF, načež bylo rychlým přidavkem přidáno 50 mililitrů THF roztoku obsahujícího 1,544 gramu dilithio (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl)t-butylamido)silanu. Tato reakční směs byla potom promíchávána při teplotě v rozmezí od 20 do 25 °C po dobu 1,5 hodiny, přičemž během tohoto časového intervalu bylo přidáno 0,64 gramu (což je 0,0023 molu) pevného chloridu olovnatého PbCl_2 . Po promíchání, které probíhalo po dobu další 1,25 hodiny, byl odstraněn THF za použití vakua a zbytek byl extrahován toluenem, zfiltrován a usušen za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byla získána oranžovohnědá pevná látka. Výtěžek : 0,84 gramu (42,3 %).

P ř í k l a d 5

Postup přípravy (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdimethylu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 100 mililitrů obsahující 0,790 gramu)což je 0,00147 molu) (1-methyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdichloridu a 50 mililitrů diethyletheru, načež bylo po kapkách přidáno 1,03 mililitru 3,0 M roztoku MeMgBr v diethyletheru. Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat po dobu 2,0 hodin. Těkavé látky byly odstraněny za sníženého tlaku a získaný zbytek byl extrahován hexanem a potom zfiltrován. Požadovaný produkt byl oddělen odstraněním rozpouštědla za sníženého

tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán produkt ve formě špinavě žluté pevné látky.

Výtěžek : 0,480 gramu (75,0 %).

P ř í k l a d 6

Postup přípravy (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdichloridu.

Postup přípravy lithium 1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-fenanthren-2-ylu.

Podle tohoto postup ubylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů obsahující 1,90 gramu (což je 0,00781 molu) 1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthrenu a 2250 mililitrů směsi benzenu a toluenu, načež bylo do této směsi po kapkách přidáno 5,36 mililitrů 1,60 M roztoku n-BuLi ve směsi hexanů. Takto získaný roztok byl potom promícháván po dobu přes noc. Lithiová sůl byla potom oddělena filtrací, promyta dvakrát 25 mililitry benzenu a usušena ve vakuu. Po oddělení byl výtěžek produktu 0,898 gramu (97,5 %).

Postup přípravy (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethylchlorsilanu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů obsahující 4,92 gramu (0,0381 molu) dimethyldichlorsilanu (Me_2SiCl_2) a 250 mililitrů tetrahydrofuranu (THF), přičemž do této reakční směsi byla potom pomalým způsobem po kapkách přidán roztok obsahující 1,898 gramu (což je 0,00761 molu) lithiové soli 1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-ylu v 60 mililitrech THF. Tento roztok byl potom promícháván po dobu

přes noc, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a tím byla získána pevná látka, která byla extrahována toluenem, tento podíl byl zfiltrován přes křemelinu jako filtrační prostředek (CeliteTM), načež následovalo promytí toluenem a usušení za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 2,420 gramu (92,4 %). Analýzou metodou ¹H NMR bylo zjištěno, že převažující isomer byl substituován v poloze 1.

Postup přípravy (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silanu.

Podle tohoto provedení bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů, obsahující 2,420 gramu (což je 0,00718 molu) (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethylchlorsilanu a 250 mililitrů methylenchloridu, načež bylo přidáno 1,331 gramu (což je 0,0180 molu) t-butylaminu. Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat po dobu několika dní, načež byla zfiltrována za použití křemeliny jako filtračního prostředku (CeliteTM) a potom následovalo dvojí promytí hexanem. Získaný produkt byl potom oddělen odstraněním rozpouštědla za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 2,120 gramu (79,0 %). Analýzou metodou ¹H NMR bylo zjištěno, že převažující isomer byl substituován v poloze 2.

Postup přípravy dilithiové soli (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)-silanu.

Podle tohoto postupu byla použita nádoba s kulatým dnem o obsahu 500 mililitrů, do které bylo umístěno 2,120 gramu (což je 0,00567 molu) (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta-

-[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamino)silanu) a 250 mililitrů hexanu, přičemž bylo po kapkách přidáno 7,8 mililitru 1,6 M roztoku n-BuLi ve směsi hexanů. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Získaný produkt byl oddělen filtrací, promyt dvakrát hexanem a usušen za sníženého tlaku. Po oddělení byl výtěžek produktu 1,847 gramu (84,7 %).

Postup přípravy (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto postupu byla použita nádoba s kulatým dnem o obsahu 500 mililitrů, do které bylo umístěno 1,771 gramu (což je 0,00479 molu) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 250 mililitrů THF, přičemž bylo přidáno rychlým způsobem 75 mililitrů THF roztoku obsahujícího 1,847 gramu dilithiové soli (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl-(t-butylamido)silanu. Tato reakční směs byla potom promíchávána při teplotě v rozmezí od 20 do 25 °C po dobu 1,5 hodiny, načež bylo přidáno 0,733 gramu (což je 0,0026 molu) pevného chloridu olovnatého PbCl_2 . Po promíchání této směsi, což bylo prováděno po dobu 1,5 hodiny, byl odstraněn THF za vakua a získaný zbytek byl extrahován horkým toluenem, produkt byl filtrován za studena a usušen za sníženého tlaku, čímž byla získána oranžová pevná látka. Výtěžek : 0,80 gramu (34,5 %).

P ř í k l a d 7

Postup přípravy (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitaniumdimethylu.

Podle tohoto postupu bylo použito nádoby s kulatým dnem o objemu 100 mililitrů, ve které bylo obsaženo 0,320

gramu (což je 0,00065 molu) (1,3-dimethyl-1H-cyklopenta-[1]fenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitanium-dichloridu a 50 mililitrů diethyletheru, přičemž bylo po kapkách přidáno 0,446 mililitru 3,0 M roztoku MeMgBr v diethyletheru. Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat po dobu 2 hodin. Těkavé podíly byly potom odstraněny za sníženého tlaku a získaný zbytek byl extrahován hexanem a potom zfiltrován. Požadovaný produkt byl potom izolován odstraněním rozpouštědla za sníženého tlaku, čímž byla získána tmavě žlutá pevná látka. Výtěžek : 0,239 gramu (81,6 %).

Kopolymerace ethyleny a styrenu

Použité polymerizační podmínky byly následující : do dvoulitrového Parrova reaktoru bylo přidáno 360 gramů Isoparu-ETM (což je rozpouštědlo tvořené směsí alkanů, které je k dispozici od Exxon Chemicals Inc.) a 460 gramů styrenu jako komonomeru. Vodík byl přidáván jako činidlo pro kontrolování molekulové hmotnosti, přičemž přidávání bylo provedeno diferenciální tlakovou expanzí z přidávacího tanku o objemu 75 mililitrů natlakovaného na 345 kPa (51 psig). Tento reaktor byl potom zahřát na teplotu 90 °C, načež bylo provedeno nasycení ethylenem o tlaku 1,4 MPa (200 psig). Vhodné množství katalyzátoru a kokatalyzátoru (trispentafluorfenylboritan) ve formě 0,005 M roztoků v toluenu (přibližně 3 μmolu) byly předběžně smíchány v rukávovém boxu tak, aby bylo dosaženo molárního poměru katalyzátoru a kokatalyzátoru 1 : 1, a tento produkt byl potom převeden do přidávacího tanku katalyzátoru a nastříkovan do reaktoru. Polymerizační podmínky byly udržovány po dobu 30 minut za současného přivádění ethyleny podle potřeby. Výsledný roztok byl odveden z reaktoru do

shromažďovací nádoby čištěné dusíkem, ve které bylo obsaženo 100 mililitrů isopropylalkoholu a 20 mililitrů roztoku stericky bráněného fenolu jako antioxidantu (IrganoxTM 1010 od firmy Ciba Geigy) a fosforového stabilizátoru (Irgafos 168) o koncentraci 10 procent hmotnostních v toluenu. Vytvořený polymer byl sušen v programové vakuové peci s maximální teplotou 130 °C a s teplotním cyklem 20 hodin. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

T A B U L K A 1

Postup	Komplex	Výtěžek (g)	Účinnost ¹	Styren ²
1	příklad 2	133,7	0,93	30,9
2	příklad 3	202,6	1,06	30,5
3	příklad 5	85,3	0,26	29,4
4	příklad 7	112,6	0,39	31,6
porov- návací A	TMCTP*	63	0,22	13

¹ kg polymeru/g titanu

² molové procento styrenu

* (t-butylamido)dimethyl(η^5 -tetramethylcyklopentadienyl)-
titanium-1,3-pentadien

Kontinuální polymerace a výpočet indexu kompozice

Reaktor:

Pro použití při tomto postupu byl připraven kontinuálně pracující reaktor v uzavřeném okruhu pracující za isothermických polymeračních podmínek. Uzavřený okruh tohoto reaktoru byl tvořen dvěma statickými mixéry 1/2" (1,27 centimetru) Koch SMX, obvyklými dvěma magneticky spřaženými zubovými čerpadly Micropump^R o výkonu 1200 mililitrů/minutu a sestavené za pomoci trubkových fitinek 1/2" (1,27 centimetru) Swagelok^R. Tento uzavřený okruh byl vybaven dvěma vstupy, jedním pro odměřování průtoku čištěného ethylenu, vodíku, toluenu a styrenu nebo směsi styrenu a toluenu, a druhý pro aktivní katalytický systém. Tlakový převaděč v místě přívodu nástřiku a dvojité termočlánek v uzavřeném okruhu představovaly vstupní hodnoty pro komputerizovanou kontrolu tlaku a teploty v reaktoru prováděnou prostřednictvím tepelných pásek na statických mixerech a elektricky ovládaného kontrolního ventilu na výstupu z reaktoru. K monitorování výstupního proudu byl použit in-line viskometr (k dispozici od firmy Cambridge Applied Scientific Corporation).

Provozní podmínky:

Styren (s 12 ppm t-butyلكatecholu) a 2,4-dinitro-p-kresol (20 ppm) byl umístěn do válce s 9,08 kg propanu, promývaným heliem a potom byl tento podíl čerpán kolonou 1,5" x 20" (3,8 x 50,8 centimetru) naplněnou aktivovanou aluminou A-204 (k dispozici od Kaiser Aluminium Co.). Toluén jako rozpouštědlo bylo uchováváno ve válci o objemu 20 galonů (75,6 litrů), přičemž bylo čištěno heliem a čerpáno přes dvě kolony 2" x 30" (5,1 x 76,2 centimetru), jedna byla naplněná aktivovanou aluminou A-2 a 3Å molekulovým sítem,

a druhá aktivovaným kyslíkovým reakčním činidlem (k dispozici od Engelhard Corporation po obchodním označením Q-5^R, Cu-0226 S).

Kovový komplex, (1H-cyklopenta[1]fenanthren-2-yl)-dimethyl(t-butylamido)silantitanium 1,4-difenylbutadien, byl použit ve formě $1,00 \times 10^{-3}$ M roztoku v toluenu. Tris(pentafluorfenyl)boritan jako kokatalyzátor (FAB byl připraven jako $2,00 \times 10^{-3}$ M roztok v toluenu a tento roztok byl zaváděn do reaktoru jako směs s roztokem kovového komplexu v poměru 1 : 1 (objemový poměr).

Prováděná reakce byla monitorována *in situ* za pomoci spektrometru FTNIR s optickým vláknem kalibrovaným pro různé směsi ethylenu a styrenu v toluenu v širokém rozsahu teplot. Změřené koncentrace ethylenu a styrenu byly použity ke stanovení konverze na bázi známých nástřikových podílů. Takto změřené konverze byly použity jako vstupní data pro regulační prostředek, pomocí kterého bylo měněno nástřikované množství katalyzátoru za účelem udržení určeného nastavení konverze.

Po odvedení z reaktoru byl takto získaný polymerní roztok zpracován toluenovým roztokem obsahujícím isopropylalkohol (15 mililitrů/litr) a stericky bráněno fenolový antioxidant (0,02 gramu/mililitr). Ochlazený polymerní roztok byl umístěn ve vakuové peci, ve které byla teplota pomalu zvyšována ze 40 °C na 130 °C v intervalu přes noc. Získaný polymer byl ochlazen na teplotu pod 50 °C před jeho odstraněním z vakuové pece další den.

Za podobných podmínek byl rovněž připraven porovnávací ES kopolymer, přičemž jeho příprava byla prováděna za

kontinuálních polymeračních podmínek v roztoku, ovšem v tomto případě byl použit jako kovový komplex (t-butylamido)dimethyl(*n*⁵-tetramethylcyklopentadienyl)-silantitaniumdimethyl. Do reaktoru byl kontinuálně čerpán vysoce čistý roztok styrenu v toluenu o koncentraci 50% hmotnostních. Do reaktoru byl rovněž přidán vodík. Provozní parametry tohoto polymerizačního postupu jsou uvedeny v následující tabulce č. 2.

T A B U L K A 2

Postup	Toluen (ml/min.)	Styren (ml/min.)	Ethylen (g/min.)	Katalyzátor (ml/minutu)	Teplo- ta (°C)	H ₂ (mg/ min.)
5	11,5	2,00	0,600	0,235	100,0	-
B ⁺	*	*	0,636	0,200	60,0	0,40

⁺ Porovnávací postup

* styrenový roztok v toluenu o koncentraci 50 procent hmotnostních byl přidáván v množství 12,1 mililitrů/minutu

Výsledné získané ES kopolymery představovaly pseudo-statistické kopolymery (charakterizované nepřítomností jakéhokoliv významného píku v ^1H NMR spektru polymeru mezi dvěma píky umístěnými přibližně v oblasti 37 a 46 ppm). Obsah polymerizovaného styrenu v ES kopolymeru při provádění postupu 5 a při provádění porovnávacího postupu B byly 31,3, resp. 31,6 molového procenta. Na přiloženém obr. 2 je zobrazeno ^1H NMR spektrum polymeru vyrobeného při postupu 5. Porovnáním ^1H NMR spektra pro porovnávací B polymer ukazuje rozdíl v poměrech těchto dvou píků označených jako E a F. Použitím odpovídajících integrovaných ploch píků odpovídajících ^1H NMR spekter je možno stanovit odpovídající "cluster-indexy" (CI_{ES}) neboli index shlukování, a potom je porovnat, přičemž tyto indexy se vypočítají podle následující rovnic:

$$\text{CI}_{\text{ES}} = \left[\frac{\text{NMR}_F}{\text{NMR}_E} \right] \left[\frac{(4F_1 - 2)}{(1 - F_1)} \right]$$

Výpočty byly stanoveny následujícím způsobem:

Pokus 5:

$$\text{CI}_{\text{ES}} = \left[\frac{30,539}{98,936} \right] \left[\frac{4 (0,687 - 2)}{(1 - 0,687)} \right] = 0,74$$

Porovnávací pokus B:

$$CI_{ES} = \left[\frac{42,6}{61,2} \right] \left[\frac{4 (0,684 - 2)}{(1 - 0,684)} \right] = 1,62$$

Z výše uvedených výsledků je zřejmo, že kopolymer podle předmětného vynálezu má hodnotu CI_{ES} menší než 1,0, zatímco porovnávaný ES polymer má hodnotu CI_{ES} větší než 1,0, což naznačuje na méně stejnoměrné inkorporování monovinylaromatického monomeru.

JUDr. PRAHA VĚTEČKA
 advokát
 120 00 PRAHA 2, Májkova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kovový komplex odpovídající obecnému vzorci IA:



ve kterém:

Cp znamená ligand s cyklopentafenanthrenylovým kruhovým systémem, případně substituovaný jedním nebo více ligandovými skupinami, zvolenými ze souboru zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, halogenidovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, hydrokarbylsiloxyskupinu, hydrokarbylsilylaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)aminovou skupinu, hydrokarbylenaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfinovou skupinu, hydrokarbylenfosfinovou skupinu, hydrokarbylsulfidovou skupinu, halogen-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, silyl-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsiloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsilylamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, di(hydrokarbyl)amino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylenamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylenfosfino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsulfido-substituovanou hydrokarbylovou ligandovou skupinu, přičemž uvedené ligandové skupiny obsahují až 40 atomů nepočítaje vodíkové atomy, a případně dvě nebo více z výše uvedených ligandových skupin mohou společně tvořit dvojvazný derivát, a dále případně jeden nebo více uhlíkových atomů uvedeného

cyklopentafenanthrenylového kruhového systému může být nahrazeno atomem dusíku nebo fosforu,

M je titan, zirkonium nebo hafnium ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4,

Z je buďto cyklická nebo ne-cyklická ligandová skupina obsahující delokalizované π -elektrony, včetně druhého cyklopentafenanthrenylového kruhového systému, která byla výše definována v souvislosti s Cp, přičemž Z je vázána na M prostřednictvím delokalizovaných π -elektronů a případně kovalentně vázána na Cp prostřednictvím dvojvazné můstkové skupiny, nebo Z znamená dvojvaznou skupinu postrádající delokalizované π -elektrony, která je kovalentně vázána na Cp a M, nebo tato skupina obsahuje jednu σ -vazbu, která je vázána na Cp a neutrální dvouelektronový pár schopný tvořit koordinačně-kovalentní vazbu na M, přičemž uvedená skupina Z obsahuje bor nebo člen ze skupiny 14 periodické soustavy prvků a rovněž obsahuje dusík, fosfor, síru nebo kyslík,

X znamená jednovaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů jiných než vodík,

L nezávisle na svém výskytu znamená neutrální ligační sloučeninu obsahující až 20 atomů,

X' znamená dvojvaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů,

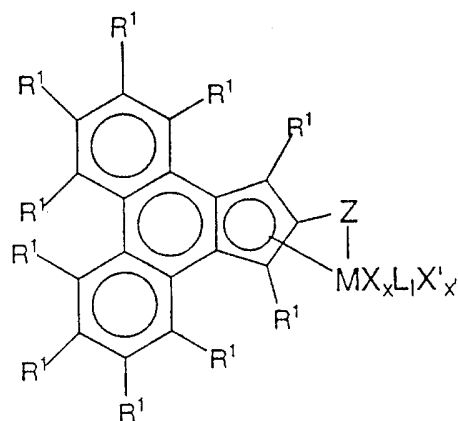
x je 0, 1, 2 nebo 3,

l je číslo od 0 do 2, a

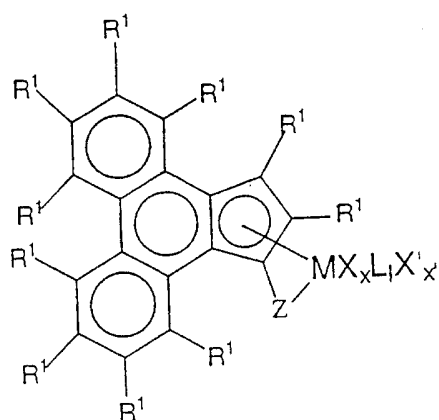
x' je 0 nebo 1.

2. Kovový komplex podle nároku 1, odpovídající obecnému vzorci IB

17.08.00



nebo obecnému vzorci IC:



ve kterých:

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

R¹ navzájem na sobě nezávisle v každém jednotlivém výskytu znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, halogenidovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, hydrokarbylsiloxyskupinu, hydrokarbylsilylaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)aminovou skupinu, hydrokarbylenaminovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfinovou skupinu, hydrokarbylenfosfinovou skupinu, hydrokarbylsulfidovou skupinu, halogen-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, silyl-substituovanou hydrokarbylovou skupinu,

hydrokarbylsiloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsilylamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, di(hydrokarbyl)amino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylenamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylenfosfino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsulfido-substituovanou hydrokarbylovou ligandovou skupinu, přičemž uvedená skupina R^1 obsahuje až 40 atomů nepočítaje vodíkové atomy, a případně dvě nebo více z výše uvedených sousedících skupin R^1 mohou společně tvořit dvojvazný derivát, čímž vytváří nasycený nebo nenasyčený kondenzovaný kruh, a dále případně jeden nebo více uhlíkových atomů libovolného z výše uvedených kruhů může být nahrazeno atomem dusíku nebo síry,

Z znamená dvojvazný zbytek postrádající delokalizované π -elektrony, nebo tento zbytek obsahuje jednu σ - vazbu a neutrální dvouelektronový pár schopný vytvořit koordinačně-kovalentní vazbu na M, přičemž tento zbytek Z obsahuje bor nebo člen ze skupiny 14 periodické soustavy prvků a rovněž obsahuje dusík, fosfor, síru nebo kyslík,

X znamená jednovaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů s výjimkou skupiny ligandů, které představují cyklické ligandové skupiny vázané na M prostřednictvím delokalizovaných π -elektronů,

L nezávisle na svém výskytu znamená neutrální ligační sloučeninu obsahující až 20 atomů,

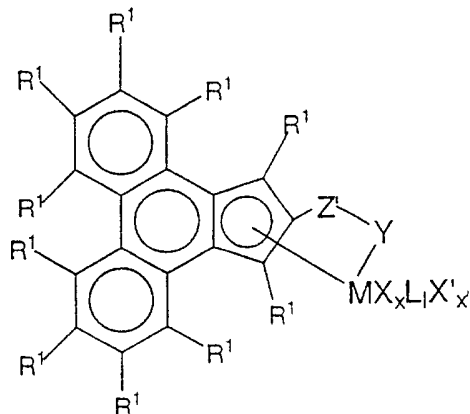
X' znamená dvojvaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů,

x je 0, 1, 2 nebo 3,

l je číslo od 0 do 2, a

x' je 0 nebo 1.

3. Komplex podle nároku 2, odpovídající obecnému vzorci ID:



ve kterém :

M znamená titan,

R^1 v každém svém výskytu znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu, aminoskupinu nebo amino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 atomů jiných nebo vodík,

Y znamená skupiny $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, $-PR^5-$, $-NR^5_2$ nebo $-PR^5_2$,

Z' znamená skupiny SiR^5_2 , CR^5_2 , $SiR^5_2SiR^5_2$, $CR^5_2CR^5_2$, $CR^5=CR^5$, $CR^5_2SiR^5_2$, BR^5 nebo GeR^5_2 ,

R^5 v každém místě svého výskytu navzájem na sobě nezávisle znamená atom vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a jejich kombinace, přičemž tento zbytek R^5 obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě skupiny R^5 ze Z' (v případě, že R^5 není vodík) nebo jedna skupina R^5 ze Z' a jedna skupina R^5 z Y tvoří kruhový systém,

X, L a X' mají stejný význam jako bylo uvedeno shora, x je 0, 1 nebo 2,

l je 0 nebo 1, a

x' je 0 nebo 1,

s tou podmínkou, že:

v případě, že x je 2, x' je nula, M je ve formálním oxidačním stavu +4 (nebo M je ve formálním oxidačním stavu +3, jestliže Y je skupina $-NR_2^5$ nebo $-PR_2^5$) a X je aniontový ligand zvolený ze souboru zahrnujícího halogenid, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, di(hydrokarbyl)amidovou skupinu, di(hydrokarbyl)fosfidovou skupinu, hydrokarbylsulfidovou skupinu a silylovou skupinu, stejně jako jejich halogen-substituované, di(hydrokarbyl)amino-substituované, hydrokarbyloxy-substituované a di(hydrokarbyl)fosfino-substituované deriváty, přičemž X skupina obsahuje až 30 atomů nepočítaje vodík,

v případě, že x je 0 a x' je 1, M je ve formálním oxidačním stavu +4 a X' znamená dianiontový ligand vybraný ze souboru zahrnujícího hydrokarbadiylovou skupinu, oxyhydrokarbylenovou skupinu a hydrokarbylendioxy skupinu, přičemž skupina X obsahuje až 30 ne-vodíkových atomů,

v případě, že x je 1 a x' je 0, M je ve formálním oxidačním stavu +3 a X je stabilizační aniontová ligandová skupina vybraná ze souboru zahrnujícího allylovou skupinu, 2-(N,N-dimethylamino)fenylovou skupinu, 2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenylovou skupinu a 2-(N,N-dimethylamino)benzylovou skupinu,

a v případě, že x a x' jsou oba 0, l je 1, M je ve formálním oxidačním stavu +2 a L je neutrální konjugovaný nebo ne-konjugovaný dien, případně substituovaný jedním nebo více hydrokarbylovými skupinami, přičemž L obsahuje až 40 atomů uhlíku a je vázán na M prostřednictvím jeho delokalizovaných π -elektronů.

4. Kovový komplex podle nároku 3, ve kterém:

v případě, že x je 2, l a x' jsou oba nula, M je ve formálním oxidačním stavu +4 a X je nezávisle na místě svého výskytu methylová skupina, benzylová skupina nebo halogenidová skupina,

v případě, že x a l jsou nula, x' je jedna a M je ve formálním oxidačním stavu +4, X' je 1,4-butadienylová skupina, která tvoří metalocyklopentenový kruh s M ,

v případě, že x je 1, l a x' je nula, M je ve formálním oxidačním stavu +3 a X je

2-(N,N-dimethylamino)benzylová skupina, nebo

v případě, že x a x' jsou nula, l je 1, M je ve formálním oxidačním stavu +2 a L je

1,4-difenyl-1,3-butadien nebo 1,3-pentadien.

5. Kovový komplex podle nároku 1, který je vybrán ze skupiny zahrnující:

(*t*-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,

(*t*-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1I]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,

(*t*-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,

(*t*-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,

(*t*-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,

(*t*-butylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,

(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,

(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1I]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,

17.08.00

(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(isopropylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(benzylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-

17.08.00

-silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1H-cyklopenta[1]-fenanthrenyl)-
-silantitanium (IV) dibenzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(t-butylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethyl-
-amino)benzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
-(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-

17.08.00

-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(isopropylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-fenan-
-threnyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzyl,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(benzylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium(IV) dibenzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethyl-
-amino)benzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1I]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-

17.08.00

-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklododecylamido)dimethyl(1-methyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(t-butylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(isopropylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-

17.08.00

-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[11]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(benzylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[11]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-
-benzyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,
(cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,
(cyklohexylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl,
cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[11]-
-fenanthrenyl)silantitanium (II) 1,3-pentadien,
(cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-
-fenanthrenyl)silantitanium (III) 2-(N,N-dimethylamino)-

17.08.00

-benzyl,

(cyklododecytamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-

-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dichlorid,

(cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-

-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dimethyl,

a (cyklododecylamido)dimethyl(1,3-dimethyl-1H-cyklopenta[1]-

-fenanthrenyl)silantitanium (IV) dibenzyl.

6. Katalyzátor pro polymeraci olefinů, vyznačující se tím, že obsahuje

(A)

(1) kovový komplex podle nároku 1, a

(2) aktivační kokatalyzátor,

příčemž molární poměr (1) k (2) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 100 : 1, nebo

(B)

reakční produkt vytvořený konverzí kovového komplexu podle nároku 1 na aktivní katalyzátor použitím aktivační techniky.

7. Katalyzátor pro polymeraci olefinů podle nároku 6, vyznačující se tím, že aktivační kokatalyzátor obsahuje trispentafluorfenylboran.

8. Katalyzátor pro polymeraci olefinů podle nároku 7, vyznačující se tím, že aktivační kokatalyzátor obsahuje aluminoxan a trispentafluorfenylboran v molárním poměru v rozmezí od 1 : 1 do 5 : 1.

9. Způsob polymerace olefinů vyznačující se tím, že zahrnuje kontaktování jednoho nebo více olefinů obsahujících 2 až 100 000 atomů uhlíku za polymeračních podmínek s katalyzátorem podle některého z nároků 6 až 8.

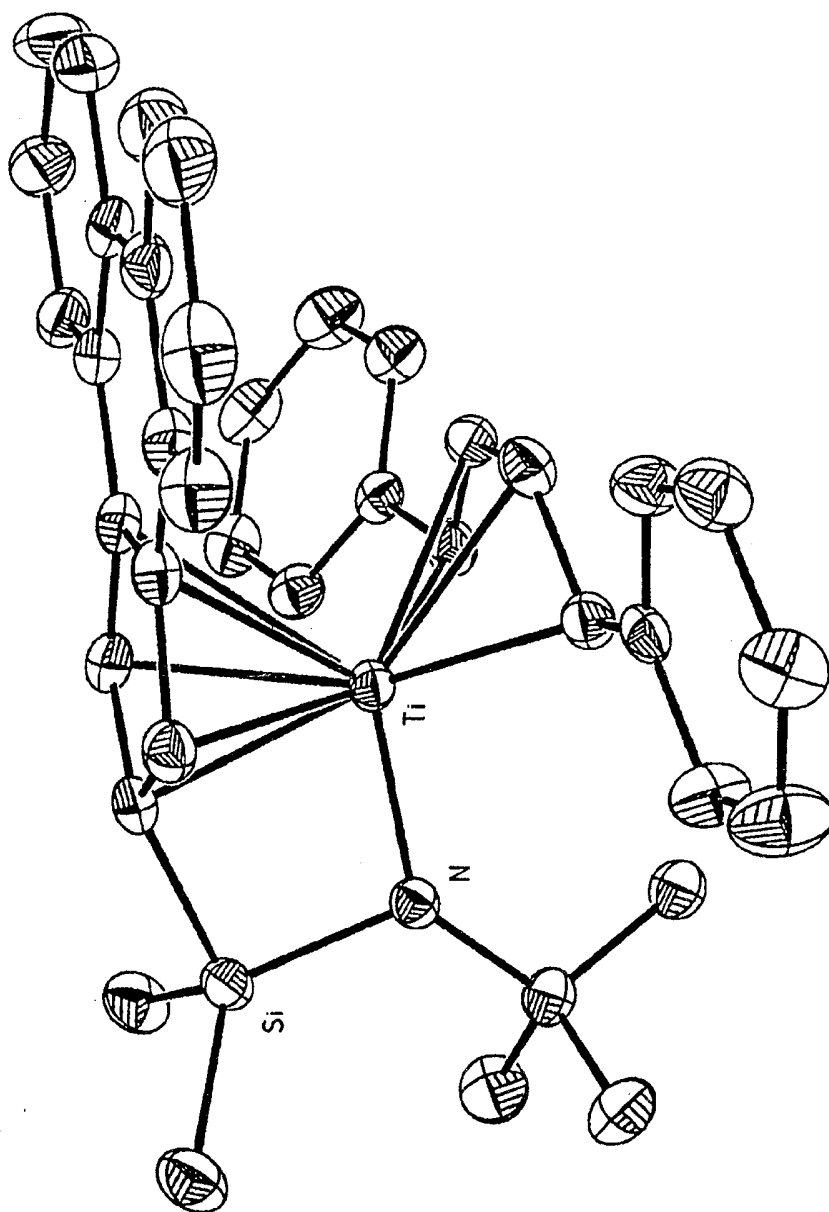
10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že se kopolymerizují ethylen a vinylaromatický monomer.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že se kopolymeruje ethylen a styren.

12. Homogenní, pseudo-statistický kopolymer ethylenu a vinylaromatického monomeru, který má index hromadění, neboli "cluster index" CI_{ES} menší než 1,0 a obsah polymerizovaného vinylaromatického monomeru menší než 50 molových procent připravitelný postupem podle nároku 10.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka



17.08.00 PV2000-924

WO 99/14221

PCT/US98/16615

2/2

