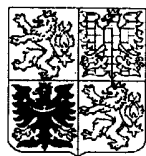


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 632

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999 - 2974**

(22) Přihlášeno: **31.08.1990**

(30) Právo přednosti:
03.07.1990 US 1990/545403

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

(47) Uděleno: **06.11.2000**

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

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
C 07 F 7/02
C 08 F 10/00
C 08 F 4/74

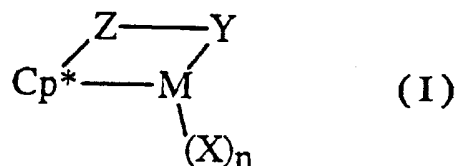
(73) Majitel patentu:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;

pro použití při adičních polymeracích.

(72) Původce vynálezu:

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



(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

**Kovový koordinační komplex, katalytická
kompozice vhodná pro adiční polymerace, a
způsob adiční polymerace**

(57) Anotace:

Kovový koordinační komplex obecného vzorce I, ve kterém:
M je titan, zirkonium nebo hafnium, Cp* je
cyklopentadienylová skupina, případně substituovaná, vázaná
 η^5 -vazebním způsobem na M, X v každém místě svého
výskytu znamená aniontovou ligandovou skupinu obsahující
až 30 atomů uhlíku, n je jedna nebo dva, přičemž v případě, že
n je jedna, Y je -O-, -S-, -NR*, nebo -PR*, a v případě, že n
je dva, Y je OR*, SR*, NR*₂ nebo PR*₂, Z znamená SiR*₂,
CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂,
GeR*₂, BR* nebo BR*₂, R* v každém místě svého výskytu
znamená atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru
zahrnujícího alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou
skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou
arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, které obsahují
až 20 ne-vodíkových atomů nebo dvě nebo více skupin R* ze
Z nebo obě Y a Z tvoří kondenzovaný kruhový systém. Tento
komplex se používá v katalytických kompozicích vhodných

Kovový koordinační komplex, katalytická kompozice vhodná pro adiční polymerace, a způsob adiční polymerace

5 Oblast techniky

Vynález se týká kovových koordinačních komplexů. Kromě toho se vynález rovněž týká určitých nových katalyzátorů k provádění adiční polymerace, které obsahují tyto kovové komplexy. Vynález se rovněž týká způsobu adiční polymerace polymerizovatelných monomerů za použití této katalytické kompozice.

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

20 Dosavadní stav techniky

V současné době jsou z dosavadního stavu techniky známy četné kovové koordinační komplexy, a to včetně kovových koordinačních komplexů obsahujících monocyklopentadienylové skupiny a substituované monocyklopentadienylové skupiny. Kovové koordinační komplexy podle vynálezu se od těchto známých kovových koordinačních komplexů liší tím, že kov je vázán na cyklopentadienylovou nebo substituovanou cyklopentadienylovou nebo podobnou jinou skupinu prostřednictvím η^5 -vazby a můstkového spojení, stejně jako i ostatní ligandy tohoto kovu. Centrální kov je tedy k delokalizovanému substituovanému π -vázanému zbytku vázán tak, že okolo centrálního kovového atomu dochází k vytvoření omezené geometrického uspořádání. Tyto komplexy rovněž s výhodou obsahují kovy, které mají vhodné katalytické vlastnosti.

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

V patentové přihlášce Spojených států amerických US 8 800, podané 30. ledna 1987 (publikované v ekvivalentní formě jako EP 277004) jsou popsány určité bis(cyklopentadienyl)kovové sloučeniny, připravené reakcí bis(cyklopentadienyl)kovového komplexu se solemi Bronstedových kyselin obsahujících nekoordinační kompatibilní anion. V tomto patentu je rovněž zmínka o tom, že takové komplexy jsou použitelné jako katalyzátory při polymeraci olefinů. Předcházející výše uvedené známé katalyzátory nejsou považovány za obzvláště účinné katalyzátory při provádění polymerace olefinů.

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

Ve článku o názvu „*Untersuchungen zur Darstellung Chiraler Organotitan (IV) Verbindung für Enantioselektive Synthese*“, který byl publikován v srpnu 1983 v publikaci *Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg*, autor Thomas Kükenhöfner popisuje 1-oxy-3-cyklopentadienyl-propan-1,3-diyltitanické komplexy, ve kterých je propandylová část případně

substituována alkylovou skupinou. Jako příklad těchto komplexů se zde uvádí 1-oxy-1-terc.butyl-3-dimethyl-3-cyklopentadienyl-propan-1,3-diyltitaniumdihalogenidové, dimethylové a halogenmethylové komplexy. Neuvádí se zde ovšem žádné specifické použití těchto komplexů.

Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že tyto dříve známé katalyzátory pro adiční polymeraci nemají takovou účinnost a nejsou schopné polymerovat čtené monomery v důsledku toho, že jím chybí usměrněná (omezená) geometrie.

Podstata vynálezu

Podstatu předmětného vynálezu představuje kovový koordinační komplex obecného vzorce I:



ve kterém:

M je titan, zirkonium nebo hafnium,

Cp* je cyklopentadienylová skupina nebo substituovaná cyklopentadienylová skupina vázaná η^5 -vazebným způsobem na M,

X v každém místě svého výskytu znamená aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 30 atomů uhlíku,

$\underline{n}$ je jedna nebo dva,

příčemž v případě, že $\underline{n}$ je jedna, Y je -O-, -S-, -NR*-, nebo -PR*-,

a v případě, že $\underline{n}$ je dva Y je OR*, SR*, NR*₂ nebo PR*₂,

Z znamená SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, GeR*₂, BR* nebo BR*₂,

R* v každém místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, které obsahují až 20 ne-vodíkových atomů nebo dvě nebo více skupin R* ze Z nebo obě Y a Z tvoří kondenzovaný kruhový systém.

Ve výhodném provedení podle vynálezu v tomto kovovém koordinačním komplexu Cp* znamená cyklopentadienylovou skupinu, substituovanou jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku, halogenhydrokarbylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku, halogenem nebo hydrokarbyl-substituovanou metaloidní skupinou ze skupiny 14 periodické soustavy prvků obsahující v hydrokarbylové části 1 až 20 atomů uhlíku, nebo představuje indenylovou skupinu, tetrahydroindenylovou skupinu, fluorenylovou skupinu nebo oktahydrofluorenylovou skupinu.

Podle dalšího výhodného provedení v tomto kovovém koordinačním komplexu X je vybrán ze souboru zahrnujícího hydridovou skupinu, halogenidovou skupinu, alkylovou skupinu, silylovou

skupinu, germylvou skupinu, arylvou skupinu, amidovou skupinu, aryloxyskupinu, alkoxy-
skupinu, siloxyskupinu, fosfidovou skupinu, sulfidovou skupinu, acylovou skupinu, kyanidovou
skupinu nebo azidovou skupinu.

- 5 V tomto kovovém koordinačním komplexu podle vynálezu M znamená ve výhodném provedení
titan.

Dále v tomto kovovém koordinačním komplexu podle vynálezu X znamená ve výhodném
provedení halogenid.

- 10 Dále v tomto kovovém koordinačním komplexu podle vynálezu Y znamená ve výhodném
provedení terc.butylamidovou skupinu.

- 15 Konkrétně je možno uvést, že tímto kovovým koordinačním komplexem podle vynálezu je
nejvýhodněji (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitanium(III)-
chlorid.

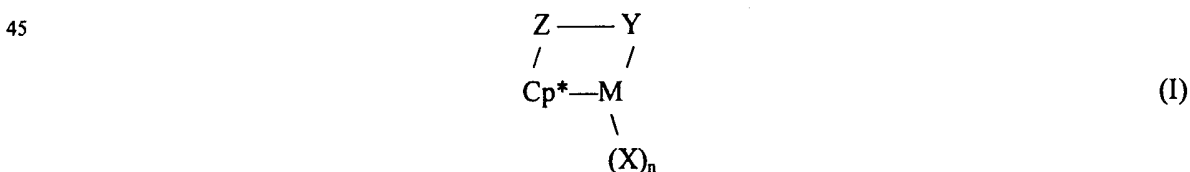
Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží katalytická kompozice vhodná pro adiční
polymerace, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje:

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

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

- 30 Obecně je předmětem řešení podle vynálezu kovový koordinační komplex obsahující kov ze
skupiny 3 Periodického systému prvků (jiný než skandium) a ze skupin 4 až 10 nebo ze skupiny
lanthanidů a delokalizovaný π -vázaný zbytek substituovaný zbytkem vyvolávajícím omezenou
(usměrněnou) geometrii, přičemž tento komplex má okolo centrálního atomu kovu omezenou
geometrii v tom smyslu, že úhel s vrcholem tvořeným centrálním atomem kovu mezi těžištěm
35 delokalizovaného substituovaného π -vázaného zbytku a středem alespoň jednoho zbývajících
substituentu je menší než stejně definovaný úhel v porovnání s komplexem, který se od
komplexu s omezenou geometrií liší pouze v tom, že uvedený substituent indukující omezenou
geometrii je nahrazen atomem vodíku, přičemž pro tyto kovové koordinační komplexy dále platí
to, že v uvedených komplexech, které obsahují více než jeden delokalizovaný substituovaný π -
40 vázaný zbytek je pouze jeden z nich pro každý atom kovu tohoto komplexu cyklickým
delokalizovaným substituovaným π -vázaným zbytkem.

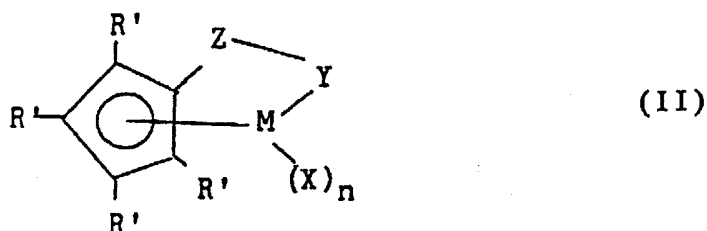
Obecně je možno kovové koordinační komplexy podle předmětného vynálezu uvést jako
koordinační komplexy obecného vzorce I:



ve kterém:

- 55 M znamená kov ze 3 skupiny periodického systému (jiný než skandium) a ze skupiny 4 až
10 periodického systému nebo ze skupiny lanthanidů,

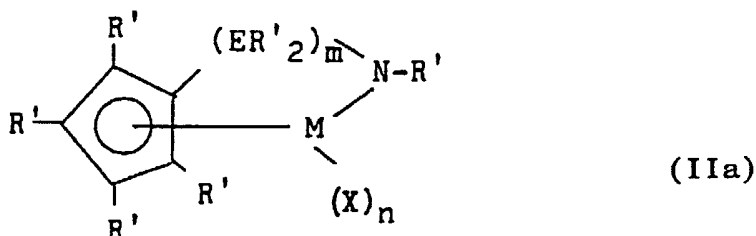
- Cp* znamená cyklopentadienylovou nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu vázanou η^5 -způsobem ke kovu M,
- 5 Z znamená zbytek obsahující bór nebo prvek ze 14. skupiny periodického systému a případně síru nebo kyslík, přičemž uvedený zbytek obsahuje až 20 nevodíkových atomů, přičemž Cp* a Z spolu dohromady případně tvoří kondenzovaný kruhový systém,
- 10 X znamená v každém jednotlivém případě aniontovou ligandovou skupinu nebo neutrální ligandovou skupinu typu Lewisovy báze obsahující až 30 nevodíkových atomů,
- $\underline{n}$ znamená 0, 1, 2, 3 nebo 4, což závisí na mocenství kovu M, a
- 15 Y znamená aniontovou nebo neaniontovou ligandovou skupinu vázanou k Z a M, přičemž tato skupina obsahuje dusík, fosfor, kyslík nebo síru a dále obsahuje až 20 nevodíkových atomů, přičemž Y a Z mohou spolu případně tvořit kondenzovaný kruhový systém.
- 20 Rovněž jsou velmi výhodné kovové koordinační komplexy odpovídající následujícímu obecnému vzorci II



25 ve kterém:

- R' znamená atom vodíku nebo zbytek vybraný ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, germylvou skupinu, kyanoskupinu, halogenovou skupinu a jejich kombinace (například alkarylovou skupinu, aralkylovou skupinu, silylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinu, arylovou skupinu substituovanou silylovou skupinou, kyanoalkylovou skupinu, kyanoarylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, halogenarylovou skupinu, halogensilylovou skupinu a podobně), přičemž tyto skupiny obsahují maximálně 20 nevodíkových atomů, nebo sousední pár skupin R' tvoří uhlovodíkový kruh nakondenzovaný k cyklopentadienylovému zbytku,
- 30
- 35 X znamená hydridovou skupinu nebo zbytek vybraný ze souboru zahrnujícího halogenidovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, germylvou skupinu aryloxyskupinu, amidovou skupinu, germylvou skupinu aryloxyskupinu, amidovou skupinu, siloxylovou skupinu a kombinace uvedených skupin
- 40 (například alkarylovou skupinu, aralkylovou skupinu, alkylovou skupinu substituovanou silylovou skupinou, arylovou skupinu substituovanou silylovou skupinou, aryloxyalkylovou skupinu, aryloxyarylovou skupinu alkoxyalkylovou skupinu, alkoxyarylovou skupinu, amidoalkylovou skupinu, amidoarylovou skupinu, siloxyalkylovou skupinu, siloxyarylovou skupinu, amidosilyloxyalkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, halogenarylovou skupinu, atd.), které obsahují nejvýše 20 nevodíkových atomů, a neutrální ligandy typu Lewisovy báze obsahující nejvýše 20 nevodíkových atomů,
- 45

- Y znamená $-O-$, $-S-$, $-NR^*$, PR^* nebo neutrální donorový ligand poskytující dva elektrony ze skupiny zahrnující OR^* , SR^* , NR^*_2 nebo PR^*_2 ,
- M má stejný výše uvedený význam, a
- 5 Z znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, GeR^*_2 , BR^* nebo BR^*_2 ,
 kde R^* v každé místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou
 10 skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin (například aralkylovou skupinu, alkarylovou skupinu, halogenalkarylovou skupinu a halogenoxalkylovou skupinu), které obsahují až 20 ne-vodíkových atomů nebo dvě nebo více skupin R^* z Y a Z, nebo obě Y a Z tvoří kondenzovaný kruhový systém.
- 15 V této souvislosti je třeba poznamenat, že zatímco výše uvedený obecný vzorec (I) a následující vzorec pro katalyzátory indikují cyklickou strukturu, v případě, že Y představuje neutrální, dvouelektronový donorový ligand, je přesněji řečeno vazba mezi M a Y koordinačně-kovalentní vazba. Rovněž je třeba poznamenat, že kovový koordinační komplex může existovat i jako dimer nebo vyšší oligomer.
- 20 Dále jsou výhodné látky, ve kterých alespoň jeden ze substituentů R' , Z nebo R^* je zbytkem představujícím donor elektronů, proto jsou obzvláště výhodné sloučeniny, ve kterých Y znamená atom dusíku nebo fosforu obecného vzorce $-N(R''')$ nebo $-P(R''')$, kde R''' znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo arylovou skupinu, to znamená, že se
 25 jedná o amidovou skupinu nebo fosfidovou skupinu.
- Obzvláště výhodnými jsou kovové koordinační komplexy, které je možno označit jako amidosilanové nebo amidoalkandiolové sloučeniny, obecného vzorce IIa:



- 30 ve kterém:
- M znamená titan, zirkonium nebo hafnium, které jsou vázány η^5 -vazebným způsobem k cyklopentadienylové skupině,
- 35 R' znamená atom vodíku nebo zbytek zvolený ze souboru zahrnujícího silylovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu a jejich kombinace, obsahující maximálně 10 atomů uhlíku nebo atom křemíku nebo pár přilehlých skupin R' tvoří uhlovodíkový kruh nakondenzovaný na cyklopentadienylový zbytek,
- 40 E znamená křemík nebo uhlík,
- X znamená hydridovou skupinu, halogenidovou skupinu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo alkoxyskupinu, obsahující až 10 atomů uhlíku,
- 45 $\underline{m}$ je 1 nebo 2, a

n je 1 nebo 2, což závisí na mocnství kovu M.

Jako příklad nejvýhodnějších kovových koordinačních komplexů výše uvedeného obecného vzorce je možno uvést sloučeniny, ve kterých:

- 5 R' na amidoskupině znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu (včetně isomerů), norbornylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu a podobně,
- 10 cyklopentadienylovým zbytkem je cyklopentadienylová skupina, indenyllová skupina, tetrahydroindenyllová skupina, fluorenylová skupina, oktahydrofluorenylová skupina a podobně,
- 15 R' na uvedené cyklopentadienylové skupině nebo na uvedených cyklopentadienylových skupinách znamená atom vodíku, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu (včetně isomerů), norbornylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu a podobně, a
- 20 X znamená atom chloru, atom bromu, atom jodu, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu (včetně isomerů), norbornylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu a podobně.

Jako příklady konkrétních kovových koordinačních komplexů je možno uvést následující látky:

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

- 35 Tyto kovové koordinační komplexy obecného vzorce I je možno připravit kontaktováním sloučeniny kovu obecného vzorce:



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



- 45 ve kterých:

L znamená kov z 1. nebo 2. skupiny periodického systému prvků,

50 X'' znamená fluor, chlor, brom nebo jod,

x a y jsou buďto 1, nebo 2, přičemž součin x a y se rovná 2, a

M, X, Cp a Y mají stejný význam jako bylo uvedeno shora,

přičemž tato reakce se provádí v inertním rozpouštědle.

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

(A) kontaktování sloučeniny kovu obecného vzorce:



10

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

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

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

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

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

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

35

Popis obrázků

Na přiložených obrázcích jsou blíže ilustrovány některé aspekty předmětného vynálezu.

40

Na obrázcích 1 až 5 jsou zobrazeny počítačem vytvořené modely kovových koordinačních komplexů podle vynálezu s omezenou geometrií získané na základě hodnot získaných rentgenografickou analýzou.

45 Na obrázcích 6 a 7 jsou zobrazeny počítačem vytvořené modely kovových komplexů vykazujících méně omezenou geometrii než kovové koordinační komplexy podle vynálezu z obrázků 1 až 5, přičemž rovněž tyto modely byly získány na základě rentgenografické analýzy.

Na obrázcích 8 až 13 jsou ilustrovány vypočtené a zjištěné hodnoty týkající se distribuce styrenových, ethylenových a reverzních styrenových jednotek v kopolymerech ethylenu a styrenu
50 respektující pravidla pseudo-statistické inkorporace podle vynálezu.

Na obrázku 14 je ilustrován nesoulad mezi vypočtenou a zjištěnou distribucí jednotek styrenu, ethylenu a reverzního styrenu v kopolymerech ethylenu a styrenu v případě, že s zcela uplatňují
55 pravidla statistické inkorporace.

Na obrázku 15 jsou zobrazeny typické reologické křivky EIPE-polymeru podle předmětného vynálezu. Na tomto obrázku jsou zobrazeny křivky vyjadřující závislost komplexní viskozity h a hodnoty $\tan \delta$ na stříhové rychlosti pro daný polymer.

5

Na obrázku 16 je zobrazena typická křivka závislosti modulu pružnosti uvedeného EIPE-polymeru podle vynálezu na indexu toku taveniny.

10

Na obrázku 17 jsou znázorněny typické reologické křivky polyethylenového polymeru připraveného obvyklým způsobem. Na tomto obrázku jsou znázorněny křivky vyjadřující závislost komplexní viskozity h a hodnoty $\tan \delta$ na stříhové rychlosti uvedené pryskyřice.

Blíže budou jednotlivé obrázky popsány v následujícím popisu.

15

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

20

25

– Na obrázku 2 je znázorněna struktura (terc.butylamino)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdimethylu, stanovenou na základě hodnot získaných z rentgenové krystalografické analýzy jediného krystalu. Úhel vytvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C3*, C5 a C5*), atomem zirkonia (ZR1) a atomem dusíku (N9) činí 102,0°.

30

35

– Obrázek 3 zobrazuje strukturu (fenylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu, stanovenou na základě hodnot získaných z rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Úhel vytvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C5, C7 a C9), atomem titanu (Ti1) a atomem dusíku (N14) činí 106,1°.

40

45

– Na obrázku 4 je zobrazena struktura (terc.butylamido)dimethyl(η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu, stanovená na základě hodnot z rentgenové krystalografické analýzy jediného krystalu. Z této struktury je zřejmé, že tato molekula krystalizuje ve formě dimeru se dvěma chloridovými můstky. Úhel tvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C4, C5 a C6) atomem zirkonia (ZR1) a atomem dusíku (N10) nebo úhel tvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C102, C103, C104, C105 a C106), atomem zirkonia (ZR101) a atomem dusíku (N110) činí 99,1°.

50

55

– Obrázek 5 zobrazuje strukturu (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu, stanovenou na základě hodnot získaných z rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Úhel vytvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C1, C2, C3, C4, a C5), atomem zirkonia (ZR) a atomem dusíku (N) činí 102,0°.

60

65

– Obrázek 6 znázorňuje strukturu (terc.butylamido)tetramethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)disilanzirkoniumdichloridu, stanovenou na základě hodnot získaných z rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Relativně dlouhá disilylová skupina, která spojuje cyklopentadienylový kruh s atomem dusíku amidového ligandu umožňuje to, že uvedený atom dusíku není takovou měrou geometricky omezován. Úhel tvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C5, C7 a C9), atomem zirkonia (ZR1) a atomem dusíku (N17) činí 118,0°. Účinnost tohoto katalyzátoru při polymeraci olefinu je značně nižší než katalytická účinnost obdobného komplexu s monosilanovou spojující skupinou v (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu (viz. obr. 5).

70

– Obrázek 7 zobrazuje strukturu (terc.butylamido)tetramethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)disilantitaniumdichloridu, stanovenou na základě hodnot získaných z rentgenové krystalografické analýzy jednoho krystalu. Relativně dlouhá disilylová spojovací skupina, která váže cyklopentadienylový kruh s atomem dusíku amidového ligandu umožňuje menší omezení atomu dusíku. Úhel tvořený těžištěm cyklopentadienylového kruhu (C2, C3, C5, C7 a C9), atomem titanu (Ti1) a atomem dusíku (N17) činí 120,5°. Vzhledem k výše uvedenému, účinnost tohoto katalyzátoru při polymeraci olefinu je značně nižší než katalytická účinnost obdobného komplexu s monosilanovou spojující skupinou v (terc.-butylamido)dimethyl-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

Podrobný popis dalších obrázků bude uveden v dalším textu v souvislosti s konkrétními příklady podle vynálezu.

Termínem „delokalizovaná π -vázaná skupina“ se míní nenasycený organický zbytek, jakým je například zbytek s ethylenovou nebo acetylenovou funkční skupinou, jehož π -elektrony jsou dodány kovu k vytvoření vazby. Jako příklad těchto zbytků je možno uvést alkenovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkinovou skupinu, alkinylovou skupinu, allylovou skupinu, polyenovou skupinu a polyenylovou skupinu, a rovněž tak i nenasycené cyklické systémy.

Termínem „omezená (nebo usměrněná)“ geometrie se v tomto popisu míní to, že atom kovu je nucen směřován do polohy, ve které je aktivní kovové místo více exponováno, což je způsobeno jedním nebo více substituenty uvedeného delokalizovaného π -vázaného zbytku. Tento π -vázaný delokalizovaný zbytek je výhodně tvořen cyklopentadienylovou skupinou nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinou tvořící součást kruhové struktury, ve které je atom kovu jednak vázán k přilehlému kovalentnímu zbytku a jednak je držen ve spojení s delokalizovaným π -vázaným zbytkem vazbami η^5 -typu. Je samozřejmé, že jednotlivé vazby mezi centrálním atomem kovu a atomy tvořícími uvedený delokalizovaný π -vázaný zbytek nemusí být ekvivalentní. To znamená, že centrální atom kovu může být k π -vázanému zbytku vázán vazbou π symetricky nebo asymetricky.

Tato geometrie aktivního kovového místa je dále definována následujícím způsobem. Těžiště π -vázaného zbytku může být definováno průměrnými koordinátami X, Y a Z všech středů atomů tvořících π -vázaný zbytek. Úhel Θ s vrcholem v centrálním atomu kovu a tvořený těžištěm π -vázaného zbytku a každým dalším ligandem kovového komplexu může být snadno vypočten na základě difrakčních rentgenografických hodnot jediného krystalu. Každý z těchto úhlů může být zvětšen nebo zmenšen, a to v závislosti na molekulové struktuře kovového koordinačního komplexu s omezenou geometrií. Kovové koordinační komplexy, ve kterých alespoň jeden úhel Θ je menší než obdobně definovaný úhel ve srovnávacím kovovém koordinačním komplexu, lišícím se pouze tím, že je v něm substituent indikující omezenou geometrii nahrazen atomem vodíku, mají usměrněnou geometrii vhodnou pro účely předmětného vynálezu. S výhodou alespoň jeden výše uvedený úhel Θ je menší alespoň o 5 procent, výhodněji alespoň o 7 procent v porovnání se stejným úhlem, popřípadě stejnými úhly v uvedeném srovnávacím kovovém koordinačním komplexu. Obzvláště je výhodně průměrná hodnota všech úhlů Θ jednotlivých vazeb rovněž menší než odpovídající hodnota v uvedeném srovnávacím kovovém koordinačním komplexu. Nejvýhodněji je kovový koordinační komplex s usměrněnou geometrií ve formě kruhové struktury, což znamená, že substituent indukující usměrněnou geometrii je součástí kruhového systému, který zahrnuje i atom kovu.

Ve výhodném provedení má monocyklopentadienylový kovový koordinační komplex s centrálním kovem, kterým je kov ze 4. skupiny periodického systému, podle vynálezu takovou usměrněnou geometrii, že nejmenší úhel Θ je menší než 115°, výhodněji menší než 110° a nejvýhodněji menší než 105°.

Ilustrativní uspořádání atomů v kovových koordinačních komplexech, stanovená z difrakčních rentgenografických hodnot jednoho krystalu, jsou zobrazena na obrázcích 1 až 7.

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

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

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



ve kterém:

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

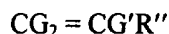
X'' znamená atom halogenu, a

n znamená 1, 2 nebo 3.

Nejvýhodnějšími kokatalyzátory tohoto typu jsou trialkylhliníkové sloučeniny, zejména triethylhliník.

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

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



ve kterém:

R'' znamená stericky rozměrný alifatický substituent obsahující až 20 atomů uhlíku,

G nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, a

G' nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu

5

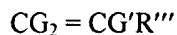
nebo alternativně G' a R'' dohromady tvoří kruhový systém.

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

20

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

25



ve kterém:

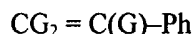
R''' znamená substituent R'' nebo arylovou skupinu s nejvýše 20 atomy uhlíku, a

30

G a G' mají stejný význam jako bylo uvedeno shora. Kromě stericky bráněných alifatických vinylidenových sloučenin je možno rovněž do skupiny stericky bráněných vinylidenových sloučenin zahrnout také vinylidenové aromatické monomery.

35

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



40

ve kterém:

G nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, a

Ph znamená fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou halogenem nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

45

Výhodnými vinylidenovými aromatickými monomery jsou monomery odpovídající výše uvedenému obecnému vzorci, ve kterém G znamená vodík. Nejvýhodnější vinylidenovou aromatickou monomerní sloučeninou je styren.

50

Pod pojmem „alfa-olefin“ se v popisu předmětného vynálezu míní ethylen a olefiny obsahující 3 až 10 atomů uhlíku mající ethylenickou nenasycenou skupinu v poloze alfa. Výhodnými alfa-olefiny jsou ethylen, propylen, 1-buten, isobutylen, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a 1-okten, jakož i jejich směsi.

55

Všechny zde učiněné odkazy na periodický systém prvků, zejména na skupiny a řady tohoto systému se vztahují k verzi Periodického systému prvků, která byla publikována v *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1987, přičemž je použito označení skupin uvedeného systému, které je v souladu se systémem IUPAC.

5

Výhodnými kovovými koordinačními komplexy jsou komplexy, jejichž centrální atom je tvořen kovy ze 4. skupiny nebo ze skupiny lanthanidů tohoto periodického systému prvků. Dále jsou výhodné kovové koordinační komplexy, které obsahují delokalizovanou η^5 -vázanou skupinu, kterou je cyklopentadienylová skupina nebo substituovaná cyklopentadienylová skupina, která s centrálním atomem kovu vytváří kruhovou strukturu. Výhodnými delokalizovanými π -vázanými zbytky jsou cyklopentadienylová skupina, indenyllová skupina a fluorenylová skupina a jejich nasycené deriváty, které s centrálním atomem kovu tvoří kruhovou strukturu. Každý atom uhlíku v cyklopentadienylovém zbytku může být případně substituován stejným nebo odlišným zbytkem ze souboru zahrnujícího uhlovodíkové (hydrokarbylové) skupiny, substituované uhlovodíkové skupiny, ve kterých je alespoň jeden atom vodíku nahrazen atomem halogenu, uhlovodíkem substituované metaloidové skupiny, ve kterých je metaloid vybrán ze 14. skupiny periodického systému, a halogenové skupiny. Kromě toho dva nebo více takových substituentů mohou dohromady tvořit kondenzovaný kruhový systém. Vhodné uhlovodíkové a substituované uhlovodíkové skupiny, které mohou nahradit alespoň jeden atom vodíku cyklopentadienylové skupiny, obsahují 1 až 20 atomů uhlíku, přičemž mezi tyto skupiny je možno zahrnout alkylové skupiny, cyklické uhlovodíkové skupiny, cyklické uhlovodíkové skupiny substituované alkylovou skupinou, aromatické skupiny a aromatické skupiny substituované alkylovou skupinou. Mezi vhodné organometaloidní skupiny je možno zahrnout mono-, di- nebo trisubstituované organometaloidní skupiny prvku ze 14. skupiny periodického systému, ve kterých každá z uhlovodíkových skupin obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku. Mezi obzvláště výhodné organometaloidní skupiny je možno zahrnout trimethylsilylovou skupinu, triethylsilylovou skupinu, ethyldimethylsilylovou skupinu, methyldiethylsilylovou skupinu, fenyldimethylsilylovou skupinu, methyldifenylsilylovou skupinu, trifenylsilylovou skupinu, trifenylgermylovou skupinu, trimethylgermylovou skupinu a podobně.

30

Jak již bylo uvedeno výše, obsahují kovové koordinační komplexy podle vynálezu s výhodou struktury, které mají změněnou nebo zlepšenou katalytickou účinnost na místě kovu v případě, že jsou tyto komplexy kombinovány s kokatalyzátorem. V tomto ohledu bylo zjištěno, že katalytickou účinnost uvedených komplexů zlepšují substituenty poskytující elektrony. Znamená to, že i když některý z komplexů nemá usměrněnou geometrii, může nicméně vykazovat katalytické vlastnosti a to buď samotný, nebo v kombinaci s aktivační sloučeninou.

35

Výše uvedené kovové koordinační kovové komplexy mohou existovat jako dimery nebo jako vyšší oligomery.

40

Uvedené koordinační komplexy mohou být připraveny postupem, při kterém se do kontaktu uvádí kovová reakční složka s derivátem cyklopentadienylové sloučeniny odvozeným od kovu z I. skupiny nebo s Grignardovým derivátem cyklopentadienylové sloučeniny v rozpouštědle, načež následuje oddělení soli tvořící vedlejší produkt. Mezi vhodná rozpouštědla, která se používají při přípravě uvedených kovových koordinačních komplexů, patří alifatická a aromatická rozpouštědla, jako například cyklohexan, methylcyklohexan, pentan, hexan, heptan, tetrahydrofuran, diethylether, alkylethery obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině odvozené od mono- nebo diethylenglykolu, alkylethery obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině odvozené od mono- nebo dipropylenglykolu, benzen, toluen, xylen, ethylbenzen nebo jejich vzájemné směsi.

50

Ve výhodném provedení uvedeného postupu je kovovou sloučeninou sloučenina obecného vzorce



55

ve kterém:

M má nižší oxidační stav než v odpovídající sloučenině obecného vzorce

5



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

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

25

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

30

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

45

Tyto polymerační postupy se obvykle provádí běžně známými polymeračními metodami Ziegler-Natta nebo Kaminsky-Sinn typu. To znamená, že monomer nebo monomery a katalyzátor se uvádí do styku při teplotě od -30 °C do 250 °C za sníženého, zvýšeného nebo atmosférického tlaku. Polymerace se provádí pod inertní atmosférou, která může být tvořena inertním plynem, jakým je v daném případě například dusík, argon, vodík nebo ethylen, nebo za vakua. Kromě toho je možno rovněž použít vodík jako činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti tím, že tento vodík má schopnost zakončovat řetězec, což je běžně z dosavadního stavu techniky známo. Katalyzátor může být použit jako takový nebo na vhodném nosiči, jakým je například alumina (oxid hlinitý), chlorid hořečnatý nebo silika (oxid křemičitý), čímž se získá heterogenní nanosený katalyzátor. V případě potřeby může být použito rozpouštědlo. Mezi vhodná rozpouštědla pro

55

tento případ náleží toluen, ethylbenzen a přebytek vinylidenového aromatického nebo olefinového monomeru. Polymerační reakce může být rovněž provedena za podmínek provádění polymerace v roztoku nebo v suspenzi, přičemž při polymeraci v suspenzi se používá perfluorovaného uhlíkového nebo obdobné kapaliny, přičemž rovněž je možno použít 5 polymeračního postupu prováděného v plynné fázi, to znamená za použití reaktoru s fluidním ložem, nebo postupu polymerace pracujícím s pevnou fází za podmínek práškové polymerace. Katalyticky účinnými množstvími katalyzátoru a kokatalyzátoru podle vynálezu jsou libovolná množství, jejichž použití podmiňuje přijatelnou tvorbu požadovaného finálního polymeru. Tato množství mohou být snadno zjištěna rutinními experimenty, které může provést každý pracovník 10 pracující v daném oboru. Těmito výhodnými množstvími katalyzátoru a kokatalyzátoru jsou množství, která jsou dostatečná k zajištění ekvivalentního poměru adičně polymerovatelný monomer/katalyzátor $1 \times 10^{10} : 1$ až $100 : 1$, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 1×10^8 až $500 : 1$ a nejvýhodněji 1×10^6 až $1000 : 1$. Uvedený kokatalyzátor se výhodně použije v takovém množství, že ekvivalentní poměr kokatalyzátor/katalyzátor odpovídá hodnotě 15 $10\,000 : 1$ až $0,1 : 1$, ve výhodném provedení $1000 : 1$ až $1 : 1$.

Je samozřejmé, že uvedený kovový koordinační komplex může před samotnou polymerací nebo v průběhu polymerace podstoupit různé transformace nebo může tvořit meziproduktové sloučeniny. Proto do rozsahu předmětného vynálezu spadají i další prekurzory, pomocí kterých je 20 možno vytvořit stejné katalytické látky, které byly popsány ve výše uvedeném textu, aniž by to znamenalo odklon od předmětného vynálezu.

Rezultující polymerní produkt se izoluje filtrací nebo jinou vhodnou separační technikou. Do těchto polymerů mohou být za účelem dosažení požadovaných vlastností konečných polymerů 25 inkorporovány pomocné látky a přísady. Těmito vhodnými přísadami jsou zejména pigmenty, UV-stabilizátory, antioxidační činidla, nadouvadla, maziva, plastifikátory, fotosensibilizátory a jejich vzájemné směsi.

Při přípravě kopolymerů obsahujících vinylidenové aromatické nebo stericky bráněné alifatické 30 vinylové monomery je žádoucí, aby byl rovněž použit komonomer, jakým je například alfa-olefin, který není obzvláště stericky bráněn. Aniž by byly následující úvahy vázány na nějaká teoretická zdůvodnění průběhu polymerace předpokládá se, že aktivní místa katalyzátoru se stávají inkorporací stericky bráněné vinylové sloučeniny přeplněnými a neochotnými k přijetí další stericky bráněné vinylové sloučeniny a tedy ke vstupu této další stericky bráněné vinylové 35 sloučeniny do polymeračního procesu jako další jednotka polymerového řetězce. Teprve po inkorporaci jednoho nebo více olefinů odlišných od uvedené stericky bráněné vinylové sloučeniny se aktivní místo katalyzátoru opět stane přístupným pro inkluzi stericky bráněného vinylového monomeru. Avšak v určité omezené míře může vinylidenový aromatický monomer nebo stericky bráněný vinylidenový monomer vstoupit do polymeračního řetězce v opačném 40 pořadí, to znamená že mezi delšími polymerními řetězci tvořenými uvedenými substituovanými polymerními složkami se nachází vždy dvě methylové skupiny.

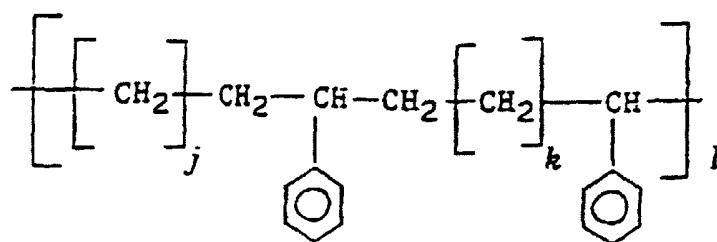
Ve výhodném provedení mají takové polymery molekulovou hmotnost M_w větší než 13 000, výhodněji větší než 20 000 a nejvýhodněji větší než 30 000. Ve výhodném provedení mají tyto 45 polymery rovněž index toku taveniny (I_2), definovaný podle ASTM D-1238 (postup A, podmínka E) menší než 125, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí 0,01 až 100 a nejvýhodněji v rozmezí 0,1 až 10.

V důsledku použití výše popsaného katalytického systému, který obsahuje kovový koordinační 50 komplex podle vynálezu, mohou být připraveny kopolymery, ve kterých jsou zabudovány relativně rozměrné nebo stericky bráněné monomery, přičemž tyto rozměrné nebo stericky bráněné monomery jsou v kopolymeru inkorporovány v nízké koncentraci v podstatě nahodilým způsobem a ve vyšší koncentraci způsobem, který má určitou logiku uspořádání. Tyto kopolymery alfa-olefinů, zejména ethylenu a stericky bráněné alifatické vinylidenové sloučeniny 55 nebo vinylidenového aromatického monomeru, mohou být proto dále označovány jako „pseudo-

statistické“ kopolymery. To proto, že tyto kopolymery postrádají dobře definované bloky jednoho z monomerů, i když zabudování těchto monomerů do polymerního řetězce se přece jen děje podle určitých pravidel.

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

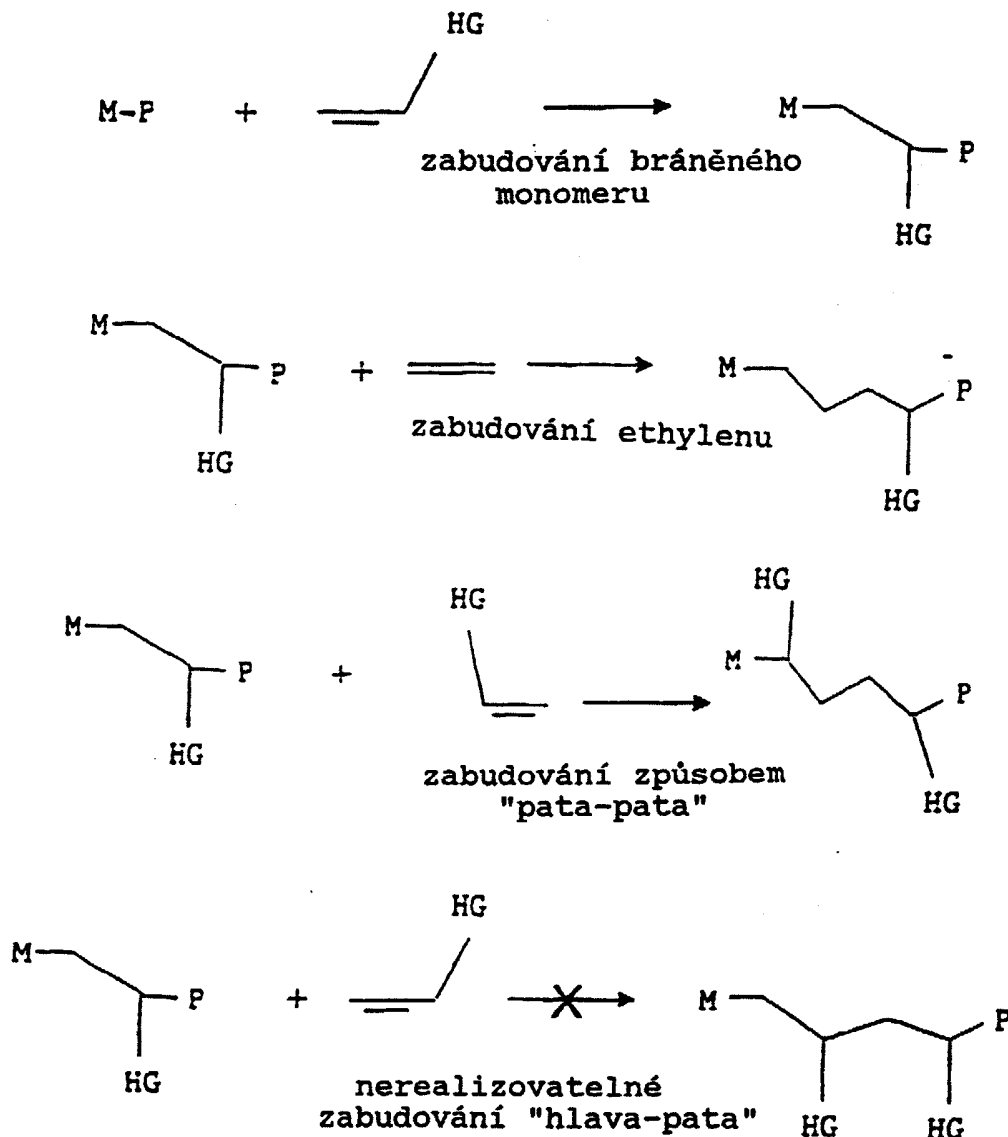
- Aniž by byly následující úvahy vázány na nějaká teoretická zdůvodnění, získané výsledky výše popsaných experimentů naznačují, že odlišujícím znakem uvedených pseudo-statistických kopolymerů je skutečnost, že všechny fenylové nebo rozměrné stericky bráněné skupiny, které jsou přítomny jako substituenty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



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

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

- M znamená katalytické kovové centrum,
- 40 HG znamená stericky bráněnou skupinu,
- P znamená narůstající polymerní řetězec:



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

Jako další pokus o ilustraci popisu kopolymeru alfa-olefinu a stericky bráněného monomeru podle vynálezu byl k výpočtu očekávaného ¹³C nukleárního magnetického rezonančního spektra polymerního produktu použit počítačový model polymerační reakce. Počítačový program používající nahodilý číselný generátor určil, kdy bude do narůstajícího polymerního řetězce zabudován alfa-olefin a kdy do něj bude zabudován stericky bráněný monomer a potom vypočetl počet každého z obou typů ¹³C-NMR-signalů odpovídajících vždy danému typu zabudování. Polymery byly generovány počítačem až bylo dosaženo alespoň 10 000 uvedených zabudování monomeru a takto stanovené ¹³C-nukleární magnetické rezonanční spektrum počítačového

modelu bylo porovnáno se skutečným experimentálně stanoveným ^{13}C -nukleárním magnetickým rezonančním spektrem pseudo-statistického kopolymery ethylenu a styrenu podle vynálezu.

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

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

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

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

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

Některé polymery připravené postupem podle vynálezu, zejména kopolymery ethylenu a alfa-olefinu jiného než ethylen, mají jedinečné rheologické vlastnosti. Zejména bylo zjištěno, že

- polymery uvedeného typu (dále označované jako elastické polyethyleny – Elastic Polyethylenes – E1PE) jsou méně newtonovské než lineární polyethylenové polymery připravené běžným způsobem s obdobným obsahem olefinu. Tyto polymery mají vyšší hodnoty modulu pružnosti, zejména při vyšších hodnotách indexu toku taveniny, v porovnání s obdobnými běžně vyráběnými polymery. Tyto vlastnosti činí z těchto polymerů obzvláště vhodné materiály pro výrobu fólií, filmů, napěněných produktů a tvarovaných produktů, jako například výrobků získaných vyfukovacím tvarováním. Výše uvedená skutečnost je detailněji definována odkazem na obrázek 11, ve kterém je komplexní viskozita η^* , měřená v poisech (1 Poise = 0,1 Pa.s) při teplotě 190 °C, vynesena v závislosti na stříhové rychlosti ω , měřené v radiánech za sekundu, pro typický E1PE–kopolymer ethylenu a 1–oktenu podle vynálezu. Směrnice této křivky naznačuje, že tavenina je vysoce newtonovská. V grafu na uvedeném obrázku jsou použity následující hodnoty komplexní viskozity a stříhové rychlosti:

Komplexní viskozita (η^*)	Stříhová rychlost (ω)
$1,962 \times 10^3$	0,01000
$1,511 \times 10^3$	0,01585
$1,115 \times 10^3$	0,02512
$8,292 \times 10^4$	0,03981
$6,322 \times 10^4$	0,06310
$4,920 \times 10^4$	0,10000
$3,956 \times 10^4$	0,15850
$3,230 \times 10^4$	0,2512
$2,713 \times 10^4$	0,3981
$2,293 \times 10^4$	0,6310
$1,966 \times 10^4$	1,0000
$1,701 \times 10^4$	1,5850
$1,464 \times 10^4$	2,5120
$1,265 \times 10^4$	3,9810
$1,088 \times 10^4$	6,310
$9,336 \times 10^3$	10,000
$7,964 \times 10^3$	15,850
$6,752 \times 10^3$	25,120
$5,677 \times 10^3$	39,810
$4,721 \times 10^3$	63,100
$3,854 \times 10^3$	100,000

- V grafu na obrázku 15 jsou rovněž vyneseny hodnoty tangenty δ téhož E1PE–polymeru. Tato hodnota tangenty δ je bezrozměrná hodnota a vypočte se dělením viskózního modulu modulem pružnosti. V grafu na uvedeném obrázku jsou použity následující hodnoty tangenty δ a stříhové rychlosti:

Tangent δ	Stříhová rychlost (ω)
0,5526	0,01000
0,5231	0,01585
0,5771	0,02512
0,6597	0,03981
0,7971	0,06310
0,9243	0,10000
1,080	0,15850
1,243	0,2512
1,381	0,3981
1,543	0,6310
1,615	1,0000

Tabulka - pokračování

Tangent δ	Střihová rychlost (ω)
1,690	1,5850
1,729	2,5120
1,737	3,9810
1,718	6,310
1,677	10,000
1,620	15,850
1,552	25,120
1,475	39,810
1,398	63,100
1,315	100,000

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

- 10 Další vlastnost E1PE-polymerů je ilustrována odkazem na obrázek 16, na kterém jsou hodnoty modulu pružnosti, měřené v dyn/cm^2 (G') při 0,1 radiánu za sekundu a teplotě 190 °C, vyneseny pro některé E1PE-kopolymery ethylenu a 1-oktenu v závislosti na indexu toku taveniny. Přitom byly použity kopolymery získané v dále uvedených příkladech 11, 12, 14–16, 18–22, 24–26, 30 a 31.

- 15 V grafu na použitém obrázku jsou použity následující hodnoty indexu taveniny a modulu pružnosti:

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

- 20 Za účelem porovnání jsou v grafu na obrázku 17 uvedeny typické hodnoty komplexní viskozity η^* (éta) a tangenty δ v závislosti na střihové rychlosti pro polyethylenové polymery připravené obvyklým postupem.

Z předcházejících výsledků je zřejmé, že uvedené E1PE-polymery jsou charakterizovány vysokým modulem pružnosti v tavenině. Tyto pryskyřice typu E1PE mají index toku taveniny ((I₂), ASTM-1238, postup A, podmínka E) menší než 200, s výhodou menší než 125 a nejvýhodněji menší než 50, a modul pružnosti těchto E1PE-polymerů je vyšší než 1000 dyn/cm², výhodněji vyšší než 2000 dyn/cm². Všechna výše uvedená rheologická měření byla provedena standardními technikami, popsány v publikaci: *H. A. Barnesem a kol. v Introduction to Rheology, Elsevier Publishing Inc., 1989*. Hustoty uvedených polymerů se normálně pohybují v rozmezí od 0,85 do 0,97 g/ml, s výhodou v rozmezí od 0,89 do 0,97 g/ml. Jejich distribuce molekulové hmotnosti (Mw/Mn) jsou vyšší než 2 a výhodně leží v rozmezí od 3,0 do 10,0. Uvedené polymery mají typické hodnoty teploty tání v rozmezí od 50 do 135 °C.

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

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

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

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

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

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

Výraz „bitumen“ může být obecně definován jako směs uhlovodíků přírodního nebo pyrogenního původu nebo kombinace obou těchto skupin látek, často doprovázené jejich nemetalickými deriváty, které mohou být plynné, kapalné, polopevné nebo pevné a které jsou obvykle rozpustné v sirouhlíku. V rámci vynálezu může být použit bitumen kapalné, polopevné nebo pevné konzistence. Z obchodního hlediska se bitumen obecně omezuje na asfalty a dehty a smůly. Dále je uveden seznam bitumenických materiálů, které mohou být použity v rámci vynálezu.

(I) Asfalty

10 (1) Ropné asfalty

(A) přímo redukované asfalty

(1) redukce za atmosférického nebo sníženého tlaku

(2) vysrážené rozpouštědlem, jako například propanem

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

15 (C) Vzduchem dmýchané asfalty

(1) přímo dmýchané

(2) „katalyticky dmýchané“

(2) Přírodní asfalty

20 (A) s minerálním obsahem nižším než 5 procent

(1) asfaltity jako gilsonit, grafamit a odrůdy černého asfaltu

(2) asfalty bermudského a jiného přírodního původu

(B) s minerálním obsahem vyšším než 5 %

25 (1) horninové asfalty

(2) asfalty trinidadského a jiného přírodního původu

(II) Smůly a jejich deriváty

(1) smolné zbytky z koksovacích pecí

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

(B) dehtové smoly z uhlí redukované na teplotu měknutí

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

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

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

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

50 Příklady provedení

Kovové koordinační komplexy, katalyzátory vhodné k provedení adiční polymerace, postupy přípravy kovového koordinačního komplexu, stejně jako postup přípravy uvedených katalyzátorů a vlastní provedení adiční polymerace a přípravy kopolymeru, budou v dalším blíže vysvětleny

s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezuji rozsah předmětného vynálezu.

5 Příklad 1

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

- 10 Do baňky obsahující 0,443 gramu (1,90 milimolu) chloridu zirkoničitého bylo přidáno 8 mililitrů diethyletheru a potom ještě 15 mililitrů tetrahydrofuranu. K takto získané suspenzi se potom pomalu přidal roztok obsahující 0,500 gramu (1,90 milimolu) dilithium(terc.-butylamido)-dimethyl(tetramethylcyklopentadienylsilanu v 15 mililitrech tetrahydrofuranu. Takto získaný žlutý roztok byl potom míchán po dobu několika dnů. Rozpouštědlo bylo potom odstraněno za vzniku gumovitého zbytku, který byl extrahován směsí diethyletheru a pentanu (v objemovém poměru 5 : 1), načež se ze získaného extraktu odfiltraval pevný bílý podíl. Z takto získaného filtrátu bylo potom odstraněno rozpouštědlo za vzniku světle žlutého prášku.

- 20 Rekrystalizací tohoto žlutého prášku ze směsi etheru a pentanu (v objemovém poměru 5 : 1) byl získán požadovaný produkt, to znamená $(C_5Me_4(Me_2Si-N-terc.Bu)ZrCl_2)$ ve formě šedavě-bílého krystalického produktu.

Výtěžek produktu: 0,2207 gramu (28,2 %).

- 25 Identifikace získaného produktu byla provedena pomocí metody ^{13}C a 1H -NMR (nukleární magnetická rezonanční spektroskopie).

Polymerace

A.

- 30 V manipulačním boxu opatřeném rukávníky bylo do injekčního tanku obsahujícího 25 mililitrů 4-methyl-4-pentanu přidáno pět mililitrů 1,009 M roztoku methylaluminoxanu. V témže manipulačním boxu se ve druhém injekčním tanku připravil katalyzátorový roztok přidáním 500 μ l 0,01172 M roztoku $C_5M_4(Me_2Si-N-terc.Bu)ZrCl_2$ v toluenu do 2 mililitrů toluenu. Oba injekční tanky byly potom neprodyšně uzavřeny, vyjmuty z manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů z nerezavějící ocele. Tlaková nádoba byla potom evakuována a propláchnuta argonem.

- 40 Do této tlakové nádoby byl potom zaveden roztok obsahující 4-methyl-1-penten, toluen a methylaluminoxan a zde byl za míchání zahříván na teplotu 89 °C při tlaku ethylenu rovném 620 kPa (90 psig). Po přidání katalyzátorového roztoku k uvedené směsi 4-methyl-1-pentenu, methylaluminoxanu a ethylenu byl tlak ethylenu zvýšen na 1240 až 1275 kPa (180 až 185 psig). Po dvou hodinách se roztok ochladil a tlaková nádoba se odvzdušnila. Výtěžek polymeru získaného po vysušení za sníženého tlaku přes noc při teplotě 100 °C činil 10,0 gramů. Analýzou získaného polymeru metodou ^{13}C -NMR bylo prokázáno, že se jedná o statistický kopolymer ethylenu se 4-methyl-1-pentenem.

B.

- 50 Podle tohoto provedení byl opakován výše uvedený polymerační postup A s tím rozdílem, že namísto 4-methyl-1-pentenu bylo použito 50 mililitrů 1-hexenu, přičemž koncentrace katalyzátoru v toluenu činila 0,01012 M. Katalyzátorový roztok byl přidán ke směsi 1-hexenu, methylaluminoxanu a ethylenu a tlak ethylenu byl zvýšen na 1240 až 1275 kPa (1890 až 185 psig). Po přidání katalyzátorového roztoku vystoupila reakční teplota na 139 °C. Zahřívání a přívod ethylenu bylo přerušeno, resp. přerušeno a reaktor byl ochlazen a odplyněn. Výtěžek

polymeru získaného po vysušení za sníženého tlaku přes noc při teplotě 100 °C činil 36,8 gramu. Analýzou získaného polymeru provedenou metodou ^{13}C -NMR bylo zjištěno, že se jedná o statistický kopolymer ethylenu s 1-hexenem (obsahující 8 molárních % 1-hexenu).

5 C.

Podle tohoto provedení byl opakován výše uvedený polymerační postup A s tím rozdílem, že bylo použito 213 μl katalyzátorového roztoku (0,01172 M roztok v toluenu) a 143 miligramů pevného methylaluminovanu. Při tomto postupu nebyl přidáván dodatečně žádný olefin. Po
10 přidání katalyzátorového roztoku do reaktoru vystoupila teplota v reaktoru na 109 °C v důsledku probíhající exotermní polymerační reakce. Polymerační reakce byla po jedné hodině přerušena ochlazením a odvětráním reaktoru. Výtěžek polyethylenu získaného po vysušení přes noc za sníženého tlaku činil 11,0 gramů.

15 D.

Podle tohoto postupu bylo do tlakové nádoby použité při polymeraci podle postupu A přidáno 150 mililitrů toluenu a potom 100 gramů propylenu. Potom byl do této nádoby přidán ještě roztok obsahující 0,828 gramu methylaluminovanu v 8 mililitrech toluenu a dále 2130 μl
20 katalyzátorového roztoku. Tato směs se nechala reagovat po dobu 3 hodin při teplotě 8 °C. Reakční směs byla potom prudce zchlazena okyseleným methanolem, přičemž bylo získáno 0,38 gramu bílého lepkavého materiálu. Analýzou tohoto polymeru metodou ^{13}C -NMR bylo zjištěno, že se jedná o ataktický polypropylen.

25 Příklad 2

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

30 Příprava 1

Stupeň (a):

35 (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadi-2,4-enyl)silan.

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

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

^1H -nukleární magnetické rezonanční spektrum NMR (C_6D_6) δ :

2,89 (s, 1H), 1,91 (s, 6H), 1,71 (s, 6H), 0,14 (s, 6H);

^{13}C -nukleární magnetické rezonanční spektrum (C_6D_6) δ :

137,8, 131,5, 56,5, 14,6, 11,4, 0,81.

50 Stupeň (b):

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

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

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

10 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 2,76 (s, 1H), 2,01 (s, 6H), 1,84 (s, 6H), 1,09 (s, 9H), 0,10 (s, 6H);
 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 135,4, 133,2, 57,0, 49,3, 33,8, 15,0, 11,1, 1,3.

15 Stupeň (c):

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

Při provádění tohoto postupu byl k roztoku obsahujícímu 3,000 gramy (což je 11,98 milimolu) (terc-butylamino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu ve 100 mililitrech etheru
 20 pomalu přidáváno 9,21 mililitru 2,6 M roztoku (23,95 milimolu) butyllithia ve směsném C_6 -alkanovém rozpouštědle. Při tomto postupu se vytvořila bílá sraženina, přičemž takto získaná reakční směs byla promíchávána po dobu přes noc, načež byla zfiltrována. Získaný pevný podíl byl několikrát promyt etherem, načež se tento podíl vysušil za sníženého tlaku, přičemž byl
 25 získán výše uvedený produkt ve formě bílého prášku.

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

Stupeň (d)

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

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

45 Výtěžek produktu: 0,143 gramu (10,2 %).
 ^1H NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 2,00 (s, 6H), 1,99 (s, 6H), 1,42 (s, 9H), 0,43 (s, 6H);
 ^{13}C NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 140,6, 137,9, 104,0, 62,1, 32,7, 16,1, 13,0, 5,4.

50

Příprava 2

Podle tohoto provedení byly použity 4,0 mililitry 2,0 M roztoku isopropylmagnesiumchloridu v diethyletheru, přičemž tento podíl byl v sušícím boxu zaveden do 100 mililitrové baňky. Ether
 55 byl potom odstraněn za sníženého tlaku, přičemž v baňce zbyl bezbarvý olej. K tomuto oleji bylo

potom přidáno 20 mililitrů směsi toluenu a tetrahydrofuranu (v objemovém poměru 4 : 1) a potom ještě 0,97 gramu (terc.butylamino)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu. Takto vzniklý roztok byl potom zahříván při teplotě varu pod zpětným chladičem (reflux). Po 8 až 10 hodinách se začala tvořit bílá sraženina. Po zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem, které bylo prováděno po dobu celkem 27 hodin, byl takto získaný roztok ochlazen a těkavé podíly byly odstraněny za sníženého tlaku. Bílý pevný zbytek byl potom rozetřen a suspendován v pentanu a potom zfiltrován. Tímto způsobem byl získán bílý prášek produktu tvořeného $\text{Me}_4\text{C}_5\text{SiMe}_2\text{N-terc.-BuMg}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$.

Výtěžek produktu: 1,23 gramu (62 %).

Potom bylo 0,50 gramu $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ v sušicím boxu suspendováno v 10 mililitrech tetrahydrofuranu. K takto získané suspenzi bylo potom přidáno 0,69 gramu pevného $\text{Me}_4\text{C}_5\text{SiMe}_2\text{N-terc.-BuMg}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$, což mělo za následek barevnou změnu produktu ze světle modré do tmavě purpurového zabarvení. Po 15 minutách bylo k tomuto roztoku přidáno 0,35 gramu chloridu stříbrného. Barva roztoku se bezprostředně potom začala měnit na světlejší odstín až k dosažení světle žluto-zeleného zbarvení. Po jedné hodině a 30 minutách byl tetrahydrofuran odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán žlutozelený pevný produkt. K tomuto produktu bylo potom přidáno 20 mililitrů toluenu, takto získaná směs byla zfiltrována a ze získaného filtrátu byl odstraněn toluen za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán žluto-zelený mikrokrystalický produkt.

Výtěžek produktu: 0,51 g (kvantitativní výtěžek).

Identita takto získaného produktu byla prokázána ^1H -nukleárním magnetickým rezonančním spektrem, ze kterého vyplývá, že se jedná o (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid.

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

1,992 (s), 1,986 (s), 1,414 (s), 0,414 (s).

Příprava 3

Podle tohoto provedení bylo do baňky obsahující 35 mililitrů zmrazeného (na teplotu -196°C) tetrahydrofuranu přidáno 0,72 gramu (což je 3,80 milimolu) chloridu titaničitého. Takto získaná směs byla potom ponechána ohřát na teplotu -78°C (lázeň se suchým ledem). K této směsi byl potom pomalu přidán roztok obsahující 1,0 gram (což je 3,80 milimolu) dilithium-(terc.butylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v tetrahydrofuranu. Takto získaný žlutý roztok byl potom ponechán ohřát na pokojovou teplotu, načež byl promícháván po dobu přes noc. Z takto získaného roztoku bylo potom odstraněno rozpouštědlo, přičemž byl získán tmavě zbarvený zbytek, který byl potom extrahován pentanem a zfiltrován. Po dvojnásobné rekrystalizaci z pentanu při teplotě -35 až -40°C byl získán produkt ($\text{C}_5\text{Me}_2\text{SiN-terc.-Bu})\text{TiCl}_2$ ve formě tmavě nazelenalé žlutého krystalického materiálu. Identifikace tohoto produktu byla potvrzena ^{13}C - a ^1H -NMR spektrem.

Příprava 4

Podle tohoto provedení byly použity 2,0 gramy $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (což je 5,40 milimolů), přičemž tato látka byla v sušicím boxu suspendována ve 40 mililitrech tetrahydrofuranu. K takto získané suspenzi bylo potom přidáno 1,42 gramu (5,39 milimolu) dilithium-(terc.butylamido)-dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu, což mělo za následek bezprostřední ztmavnutí reakční směsi do tmavě modrého zabarvení. Po 90 minutovém míchání bylo přidáno 0,84 gramu (5,86 milimolu) chloridu stříbrného. Zabarvení takto připravené reakční směsi se bezprostředně potom začalo měnit na světlejší odstín až do dosažení červeno-oranžového zbarvení. Po 90 minutovém míchání byl tetrahydrofuran odstraněn za sníženého tlaku. K takto získanému zbytku

bylo potom přidáno 50 mililitrů diethyletheru, načež byl potom tento roztok zfiltrován a z filtrátu byly odstraněny těkavé podíly za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid.

- 5 Výtěžek produktu: 1,91 gramu.
 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 1,992 (s), 1,987 (s), 1,415 (s), 0,415 (s).

Polymerace

- 10 Polymerace směsi styrenu a ethylenu byla podle tohoto postupu prováděna tak, že se v manipulačním boxu opatřeném rukávníky smísilo v injekčním tanku 1,65 mililitru 10% roztoku methylaluminoxanu v toluenu s roztokem obsahujícím 45 mililitrů toluenu a 50 mililitrů styrenu. Uvedený tank byl zhotoven z nerezavějící oceli. Ve druhém injekčním tanku bylo k 2,5 mililitru
 15 toluenu přidáno 250 μl 0,010 M roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu. Oba injekční tanky byly potom neprodyšně uzavřeny, vyjmuty z uvedeného manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů z nerezové oceli. Tato tlaková nádoba byla potom evakuována a propláchnuta argonem.
- 20 Do uvedené tlakové nádoby byl potom zaveden roztok obsahující styren, toluen a methylaluminoxan (MAO), který byl v této nádobě zahříván při teplotě 89 °C a při tlaku ethylenu 620 kPa. Zahřívání bylo prováděno za míchání. Potom se do tlakové nádoby přidal katalyzátorový roztok a tlak ethylenu byl zvýšen na hodnotu 1275 kPa a potom byl tento tlak regulován v rozmezí od 1240 do 1275 kPa. V důsledku probíhající exotermická reakce se teplota
 25 v reaktoru zvýšila na 95 °C. V dalším postupu se potom tato teplota snížila na 90 °C a po zbylých průběh polymerační reakce byla udržována v rozmezí od 90 do 92 °C.

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

Výtěžek kopolymeru: 9,02 g.

- 35 ^{13}C -NMR spektrum tohoto produktu prokázalo, že se jedná o statistický kopolymer styrenu (15,2 molárního procenta) a ethylenu. Uvedené spektrum nevykazuje píky odpovídající polystyrenu.

Příklad 3

- 40 Polymerace olefinu

- Podle tohoto postupu bylo v dávkovacím tanku z nerezavějící oceli smíseno 5 mililitrů 1 M roztoku triethylhliníku ve směsi alkanových rozpouštědel obsahujících až 6 atomů uhlíku a
 45 0,5 mililitru 0,01 M roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu v toluenu. Tento titanový katalyzátor a triethylhliníkový kokatalyzátorový roztok byly potom pod tlakem přidány do tlakové nádoby o objemu 3 litrů obsahující 2 litry směsného alkanového rozpouštědla (Isopar E, komerčně dostupný produkt od firmy Exxon Chemicals, Inc.) pod tlakem 3100 kPa ethylenu při teplotě 150 °C. Reakční teplota byla potom
 50 udržována po dobu 10 minut na 150 °C. Tlak ethylenu byl potom udržován konstantní, přičemž průtokoměr odměřil spotřebu ethylenu 15,7 gramu. Polymerní roztok se potom z tlakové nádoby odstranil a požadovaný polymer byl získán po vysušení přes noc za sníženého tlaku při teplotě 90 °C.

- 55 Výtěžek polymeru: 15,7 gramu.

Příklad 4

Polymerace olefinového kopolymeru

5

Podle tohoto provedení bylo použito manipulačního boxu opatřeného rukávíky, ve kterém byl pod atmosférou argonu v injekčním tanku z nerezavějící oceli a opatřeného kulovými ventily na obou koncích spojen 1,0 M roztok methylaluminoxanu (MAO) v toluenu s 50 mililitry 1-oktenu. V jiném injekčním tanku z nerezové oceli bylo přidáno 500 μ l (což je 5,06 μ molu) 0,010 M

10

roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu v toluenu ke 2 mililitrům toluenu.

Oba tyto tanky byly potom neprodyšně utěsněny, vyjmuty z manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů. Uvedená tlaková nádoba byla evakuována a

15

propláchnuta argonem. Do takto propláchnuté tlakové nádoby byl potom přidán roztok 1-oktenu a MAO. Takto získaný roztok byl potom zahříván při teplotě 89 °C při tlaku ethylenu 620 kPa (90 psig) za současného promíchávání. Do tohoto reaktoru byl potom přidán katalyzátorový roztok. V důsledku probíhající exotermické reakce teplota reakční směsi stoupla v několika sekundách na 142 °C. Tlak ethylenu byl potom udržován v tlakovém rozmezí od 1310 do

20

1345 kPa (190 až 195 psig).

Po 0,5 hodině byl přívod ethylenu zastaven. Reaktor byl ochlazen na teplotu 30 °C a potom byl odventilován do atmosféry, načež byla získaná reakční směs zpracována methanolem. Získaný produkt byl oddělen na filtrační fritě a promyt methanolem. Zbytkový podíl rozpouštědel byl

25

odstraněn za sníženého tlaku při teplotě 110 °C, přičemž tímto způsobem bylo získáno 35 gramů materiálu. Analýzou metodou ^{13}C NMR bylo zjištěno, že byl 1-okten inkorporován do polymeru v množství 7,8 molového procenta. Diferenciální skanovací kolorimetrií (DSC metoda) byly zjištěny následující hodnoty:

30

$T_m = 100\text{ °C}$,
Hustota = 0,895 g/ml,
 $M_w = 44\ 000$, $M_w/M_n = 6,8$.

35 Příklad 5

Polymerace olefinového kopolymeru

Při provádění tohoto postupu byl opakován postup podle předcházejícího příkladu 4 s tím rozdílem, že místo 1-oktenu bylo použito 50 mililitrů 1-hexenu. Teplota reakční směsi byla udržována v teplotním rozmezí od 133 do 140 °C.

40

Výtěžek polymeru: 37 gramů.

1-Hexen byl zabudován v množství 8 molárních procent nebo 21 hmotnostních procent.

45

Příklad 6

Homopolymerace α -olefinu

50

A.

Podle tohoto postupu bylo k 1,0 mililitru 1,0 M roztoku methylaluminoxanu v toluenu ve 20 mililitrové ampuli se zúžením horním koncem přidáno 6,0 mililitrů (4 gramy) 4-methyl-1-

55

pentanu. K této směsi bylo potom přidáno 100 μ l 0,01172 M roztoku zirkoniového komplexního

5 katalyzátoru podle příkladu 4 v toluenu. Ampule byla zatavena, protřepána a potom ponechána stát při pokojové teplotě (asi 20 °C) po dobu 16 hodin. Potom byl obsah ampule zahříván při teplotě 48 °C po dobu dalších 24 hodin. Přídavkem methanolu byl vysrážen viskózní polymerní roztok. Takto získaný polymer byl potom oddělen a zbývající těkavé podíly byly odstraněny za sníženého tlaku zahříváním na teplotu 100 °C po dobu čtyř hodin, přičemž byl získán čirý polymer.

Výtěžek polymeru: 3,8 gramu (95 %).

10 Analýzou metodou ¹³C-NMR bylo prokázáno, že získaný polymer je ataktickým poly-4-methyl-1-penten.

B.

15 Podle tohoto provedení byl opakován polymerační postup podle postupu A. Při tomto postupu bylo použito 3,4 gramu 1-hexenu, 1,0 mililitr roztoku methylaluminoxanu a 100 µl katalyzátorového roztoku, které byly přidány v sušárně naplněné argonem do 20 mililitrové ampule se zúženým horním koncem. Ampule byla potom zatavena a její obsah byl zahříván přes noc při teplotě 50 °C. Po zpracování okyseleným ethanolem a vysušení byl získán poly(1-hexen).

20 Výtěžek polymeru: 3,0 gramy.

Příklad 7

25 Homopolymerace ethylenu

Podle tohoto provedení bylo použito manipulačního boxu opatřeného rukávnický, ve kterém bylo pod atmosférou argonu do injekčního tanku z nerezavějící oceli přidán 0,010 M roztok (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu ve 2,5 mililitru toluenu. Ve druhém injekčním tanku bylo k 92 mililitrům toluenu přidáno 5,0 mililitrů 1,0 M roztoku methylaluminoxanu (MAO) v toluenu. Oba tanky byly potom neprodyšně uzavřeny, vyjmuty z manipulačního boxu a připojeny k tlakové nádobě o objemu 600 mililitrů. Uvedená tlaková nádoba byla evakuována a propláchnuta argonem a potom ethylenem. Do takto propláchnuté tlakové nádoby byl potom přidán kokatalyzátorový roztok a obsah této tlakové nádoby byl potom zahříván na teplotu 89 °C při tlaku ethylenu 620 kPa. Do tohoto reaktoru byl potom přidán katalyzátorový roztok. V důsledku probíhající exotermické reakce teplota reakční směsi stoupla v několika sekundách na 109 °C. Tlak ethylenu byl potom udržován v tlakovém rozmezí od 1240 do 1275 kPa (180 až 185 psig). Po 30 minutách byla teplota v reaktoru zvýšena na asi 110 °C, načež stoupla spotřeba ethylenu. Po jedné hodině byl přívod ethylenu přerušen, reaktor byl odvdzdušněn na atmosférický tlak a jeho obsah byl ponechán vychladnout. Tato tlaková nádoba byla potom otevřena, její obsah byl rychle ochlazen methanolem a polymer byl izolován. Po odstranění těkavých složek byl získán finální polyethylen.

45 Výtěžek produktu: 24 gramů.

Příklad 8

50 Polymerace stericky bráněného vinylalifatického monomeru

Podle tohoto postupu byl 4-vinylcyklohexen přečištěn vakuovou destilací za použití sodíko-draslíkové slitiny. Potom byl v podstatě opakován postup podle příkladu 4, přičemž do jednoho injekčního tanku bylo přidáno 50 mililitrů 4-vinylcyklohexanu a 5,0 mililitrů 1,0 M roztoku methylaluminoxanového kokatalyzátorového roztoku v toluenu a do druhého injekčního tanku

obsahujícího 2 mililitry toluenu bylo přidáno 500 μ l 0,010 M roztoku (terc.butylamido)-dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkonidichloridu v toluenu.

V důsledku probíhající exotermní reakce stoupla reakční teplota na 114 °C. Po jedné hodině byl přerušen přívod ethylenu, obsah tlakové nádoby byl ponechán vychladnout, tlaková nádoba byla odvzdušněna a k obsahu tlakové nádoby byl přidán okyselený methanol.

Výtěžek produktu: 12,6 gramu.

Analýzou produktu metodou ^{13}C -NMR bylo prokázáno, že vinylcyklohexen byl do polymeru zabudován v množství 1,5 molárního procenta.

Příklad 9

15 Kopolymerace ethylenu a styrenu

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byl v podstatě opakován postup podle výše uvedeného příkladu s tím rozdílem, že reakční teplota byla 90 °C. Do reaktoru bylo přivedeno 150 mililitrů směsi alkanových rozpouštědel, 500 mililitrů styrenu a 8 mililitrů 15% roztoku MAO v toluenu (1000 Al : Ti). Tento reaktor byl potom nasycen ethylenem na tlak 1240 kPa (180 psig) a dále bylo k polymerační směsi přidáno 20 mikromolů $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{N-fenyl})]\text{TiCl}_2$. Etylen byl přidáván do reaktoru podle potřeby tak, aby byl udržován tlak 1240 kPa (180 psig). Po 60 minutách byl tento roztok odveden z reaktoru do zásobníku, ve kterém byl malý podíl antioxidantu. Takto získaný polymer byl vysušen za sníženého tlaku.

Výtěžek polymeru: 26,6 gramu,

Index toku taveniny (I_2) = 26,6

Analýzou metodou ^{13}C NMR bylo zjištěno, že tento polymer obsahuje 47 molových procent styrenu (76 hmotnostních procent).

V tomto produktu nebyly pozorovány žádné isotaktické, ataktické nebo syndiotaktické sekvence.

Příklad 10

35 Kopolymerace ethylenu a styrenu.

Podle tohoto příkladu byly připraveny kopolymery styrenu a ethylenu s různým obsahem styrenu, přičemž bylo v podstatě použito stejných reakčních podmínek jako v příkladu 9. V případech, kdy není výslovně uveden jiný katalyzátor, byl použitým katalyzátorem (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid. Methylaluminoxanový kokatalyzátor (MAO) byl použit v množství nezbytném k dosažení atomového poměru Al : M rovným 1000 : 1. Reakční podmínky jsou uvedeny v následující tabulce I.

45 Tabulka I

Pokus	Komplex (mg)	Teplota t (°C)	Rozpouštědlo ^b , množství (ml)	Tlak ethylenu (kPa)
1	0,92	90	T, 50	1240
2	2,50	90	T, 138	1240
3	2,20	90	T, 160	1240
4	2,20	90	T, 204	1240
5	3,70	90	I, 350	1515

Tabulka I - pokračování

Pokus	Komplex (mg)	Teplota t (°C)	Rozpouštědlo ^b , Množství (ml)	Tlak ethyleny (kPa)
6	3,70	90	I, 525	1515
7	3,70	90	I, 600	1515
8	3,70	90	I, 440	1515
9	1,90	90	I, 650	1515
10	1,90	90	I, 650	1515
11	2,20	90	T, 180	1240
12 ^a	2,30	90	T, 180	1240

5

Tabulka I - pokračování

Pokus	Styren (ml)	Doba (hod.)	Výtěžek (gramy)	Mol. % Styrenu	Mw	Mw/Mn
1	50	1,0	9	15,2	147 000	2,5
2	138	2,0	29	18,4	65 100	2,7
3	80	2,0	27	11,7	70 100	2,6
4	36	2,0	30	8,1	72 300	2,5
5	350	1,0	57	10,3	121 000	2,8
6	175	0,75	70	6,8	304 000	2,6
7	100	0,33	46	4,8	180 000	2,6
8	260	0,33	43	9,0	172 000	2,5
9	50	0,5	12	2,5	113 000	3,2
10	50	0,5	40	2,8	154 000	2,6
11	60	2,0	30	13,3	78 600	3,1
12 ^a	60	2,0	11	37,0	—	—

Poznámky:

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

^b T = toluen

I = směs alkanů

15

Příklady 11 až 32

V těchto příkladech bylo postupováno tak, že se do čtyřlitrového autoklávu vložilo 2000 mililitrů rozpouštědla, což byla směs alkanů (Isopar-E) a potom 1-okten v různých množstvích. Použitým katalyzátorem byl (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid rozpuštěný v toluenu. Jako kokatalyzátor byl použit 10% roztok methylaluminoxanu (MAO) v toluenu. V případě potřeby byl přidán vodík pod tlakem ze 100 mililitrové nádoby, přičemž účelem bylo dosažení tlaku odpovídajícího provoznímu tlaku reaktoru. Reaktor byl naplněn rozpouštědlem, 1-oktenem, a methylaluminoxanem (MAO), obsah reaktoru byl zahřát na reakční teplotu a reaktor byl potom natlakován k dosažení tlaku 3100 kPa (450 psig) ethylenem až do okamžiku, kdy bylo dosaženo nasycení roztoku. Potom byl případně do reaktoru přivede pod tlakem vodík, načež byl přidán katalyzátorový roztok. Po 10 minutách byl roztok z reaktoru odveden do nádoby obsahující malé množství antioxidačního činidla (Irganox 1010, který je komerčně k dispozici u firmy Ciba-Geigy). Získaný polymer byl potom vysušen za sníženého tlaku. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II.

30

Tabulka II

Příklad	Teplota v reaktoru(°C)	Okten (ml)	ΔH_2 (kPa) ^a	Katalyzátor (mmoly)	Al:Ti ^b	Výtěžek polymeru (g)
11	140	300	0	0,02	500:1	182
12	160	300	0	0,02	500:1	61
13	140	300	690	0,02	500:1	157
14	160	300	690	0,02	500:1	58
15	140	150	345	0,02	500:1	128
16	160	150	345	0,02	500:1	90
17	140	450	345	0,02	500:1	148
18	160	450	345	0,02	500:1	55
19	150	150	0	0,02	500:1	75
20	150	150	690	0,02	500:1	85
21	150	450	0	0,02	500:1	107
22	150	450	690	0,02	500:1	85
23	150	300	345	0,02	500:1	100
24	150	300	345	0,02	500:1	93
25	150	300	690	0,02	500:1	115
26	130	150	345	0,02	500:1	166
27	130	150	345	0,02	250:1	147
28	130	150	345	0,02	100:1	83
29	110	150	345	0,01	250:1	98
30	120	300	345	0,02	250:1	123
31	110	450	345	0,02	250:1	145
32	110	300	345	0,02	250:1	160

Tabulka II - pokračování

5

Příklad	Mw	Mn	Mw/Mn	Teplota tání (°C)	Hustota (g/ml)	Index toku taveniny ^c
11	–	–	–	91	0,9063	1,72
12	50 900	12 800	3,98	95 ^d	0,9177	16,28
13	57 500	14 900	3,86	96	0,9175	7,91
14	38 500	10 700	3,60	100 ^d	0,9230	31,69
15	66 500	17 400	3,82	105	0,9174	3,34
16	53 000	13 400	3,96	106 ^d	0,9317	10,66
17	71 700	17 100	4,19	86	0,9010	3,84
18	42 500	11 400	3,73	90 ^d	0,9045	34,20
19	71 700	16 500	4,35	108	0,9276	2,46
20	44 900	13 400	3,35	108	0,9261	18,42
21	62 500	14 800	4,22	92 ^d	0,9090	5,34
22	58 200	12 900	4,51	124	0,9516	6,38
23	51 000	14 000	3,64	95 ^d	0,9130	13,62
24	53 700	14 700	3,65	96 ^d	0,9121	10,12
25	43 000	14 200	3,03	95 ^d	0,9118	31,53
26	10 500	23 200	4,53	109	0,9198	0,18
27	136 000	29 400	4,63	110	0,9197	0,15
28	146 000	26 300	5,55	105	0,9153	0,15
29	161 000	42 000	3,83	106	0,9140	0,15
30	112 000	28 500	3,93	89	0,9016	0,45
31	130 000	37 400	3,48	76	≤0,9000	0,22
32	141 000	35 600	3,96	82	≤0,9000	0,15

Poznámky:

- ^a parciální tlak vodíku
^b ekvivalentní poměr při molekulové hmotnosti methylaluminoxanu MAO 58
^c I₂, ASTM D-1238, Postup A, podmínka E.

Příklady 33 až 42

- 10 Při provádění postupů podle těchto příkladů byl v podstatě opakován postup podle příkladů 11 až 32 s tím rozdílem, že se jako katalyzátoru bylo použito (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce III.

15

Tabulka III

Číslo příkl.	Teplota (°C)	Okten (ml)	ΔH_2 (kPa)	Zr (mmol)	Al:Zr ^a	Zr-účinnost x 10 ⁻³ ^b
33	150	300	345	0,02	500	50
34	140	300	345	0,01	500	122
35	130	300	345	0,005	500	285
36	130	450	345	0,005	500	302
37	130	150	345	0,005	500	230
38	130	150	345	0,01	250	158
39	130	150	345	0,02	100	104
40	130	300	345	0,01	100	154
41	140	450	0	0,015	200	84
42	140	450	690	0,02	200	101

- ^a ekvivalentní poměr při m. v. methylaluminoxanu 58
^b účinnost katalyzátoru v g polymeru na 1 g kovu

20

Příklady 43 až 57

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

30

Tabulka IV

Příklad	Teplota (°C)	ΔH_2 (kPa) ^a	1-okten (moly)	Polymer (gramy)	Index toku taveniny ^b	Hustota
43	100	170	1,59	70,0	<0,1	0,8700
44	80	170	1,59	67,0	<0,1	0,8672
45	90	170	1,85	98,2		0,8582
46	100	170	2,12	118,3	0,96	0,8575
47	100	345	1,85	131,9	7,48	0,8552
48	80	170	2,12	139,3	0,93	0,8528

Tabulka IV - pokračování

Příklad	Teplota (°C)	ΔH_2 (kPa) ^a	1-okten (moly)	Polymer (gramy)	Index toku taveniny ^b	Hustota
49	90	0	1,59	104,4	0,25	0,8594
50	90	345	2,12	133,1		0,8556
51	90	170	1,85	130,2		0,8550
52	100	0	1,85	110,0	0,66	0,8570
53	90	170	1,85	141,0		0,8545
54	80	345	1,85	161,2	5,44	0,8525
55	80	0	1,85	118,1	0,48	0,8536
56	90	0	2,12	150,8	3,12	0,8516
57	90	345	1,59	136,7	3,43	0,8578

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

Příklady 58 až 77

10 Postup polymerace olefinu

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

15 kokatalyzátor) do třílitrové tlakové nádoby z nerezavějící oceli obsahující rozpouštědlo, směs alkanů obsahujících 6 atomů uhlíku 1-okten (v různých poměrech). Polymerace byla potom prováděna za tlaku ethylenu 3100 kPa (450 psig) při teplotě 150 °C (nebo při teplotě 175 °C v případech, kdy je to výslovně uvedeno) po dobu 10 minut. Tlak ethylenu byl udržován

20 konstantní a průtokoměr měřil spotřebu ethylenu. Takto získaný polymer byl potom z tlakové nádoby odveden a vysušen za sníženého tlaku přes noc při teplotě 90 °C. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce V.

Tabulka V

25

Příklad	Katalyzátor ^{a,b}	Rozpouštědlo/ okten ^c	Hmotnost polymeru (g)
58	Ti	1/1	61,1
59	Ti	2/0,3	48,7
60	Ti	1/1	41,5
61	Zr	1/1	55,2
62	Zr	2/0,15	33,3
63	Zr	2/0	25,8
64	Zr	0/2	102,9
65 ^d	Zr	2/0	27,8
66	Zr	2/0	25,3
67	Ti	2/0	15,6
68	Zr	2/0	20,6
69	Zr	2/0,3	44,0
70	Zr	0/2	96,6
71	Ti	1/1	47,5
72	Ti	2/0,3	74,5

Tabulka V - pokračování

Příklad	Katalyzátor ^{a,b}	Rozpouštědlo/ okten ^c	Hmotnost polymeru (g)
73	Ti	2/0,3	75,0
74	Ti	2/0	15,6
75 ^a	Ti	2/0,15	19,9
76	Ti	2/0,15	34,5
77	Zr	0/2	88,3

5 Tabulka V - pokračování

Příklad	Index toku taveniny (I ₂)	Mw	Mn	Mw/Mn
58	79,0	45 600	9100	5,01
59	1,7	88 300	101 000	8,74
60	137,6	36 300	9950	3,68
61	1329,9	—	—	—
62	10,3	—	—	—
63	8,8	58 400	5310	10,90
64	168,1	30 900	8150	3,79
65 ^d	147,1	—	—	—
66	240,8	—	—	—
67	4,4	—	—	—
68	2,8	101 000	7700	13,10
69	17,1	47 300	6550	7,22
70	149,2	43 500	4710	5,87
71	25,8	54 000	108 000	5,00
72	56,3	44 400	12 100	3,67
73	56,9	44 700	9800	4,56
74	—	—	—	—
75	—	—	—	—
76	1,0	—	—	—
77	111,7	35 100	6440	5,45

Poznámka:

^a Ti = (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid10 ^b Zr = (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichlorid^c Poměr kov/Al = 1/1000 při molekulové hmotnosti methylaluminoxanu (MAO) 58^d Litry každé z uvedených látek^d Postup prováděn při teplotě 175 °C^d Jako kokatalyzátor použit triethylhliník; poměr kov/Al = 1 : 1000

15

Příklad 78

20 Postup přípravy (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu na nosičovém materiálu.25 Podle tohoto postupu bylo v sušicím boxu pod atmosférou dusíku v 50 ml Erlenmayerově baňce suspendováno 0,100 gramu dehydroxylovaného oxidu křemičitého (silika) (koncentrace skupin OH je rovna asi 1 milimol/gram SiO₂) ve 20 mililitrech rozpouštědla, kterým byla směs alkanů obsahujících 6 atomů uhlíku. Z této suspenze byl injekční stříkačkou odebrán 1,0 mililitr, který

byl spojen v baňce s kulatým dnem o objemu 5 mililitrů s 1,10 mililitru 0,011 M toluenového roztoku (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu, načež byla takto získaná reakční směs promíchávána po dobu 12 hodin. Potom se k tomuto roztoku obsahujícímu oxid křemičitý (silika) přidalo 6,7 mililitru roztoku methylaluminoxanu (MAO) v toluenu o koncentraci 10 % hmotnostních.

Polymerace

Polymerace byla potom provedena tak, že byla do tlakové nádoby o objemu 3 litry z nerezavějící oceli obsahující 2 litry směsného alkanového rozpouštědla přidána pod tlakem výše uvedená suspenze obsahující titan, oxid křemičitý (silika) a methylaluminoxan. Polymerace byla prováděna za tlaku ethylenu 3100 kPa (450 psig) při teplotě 150 °C po dobu 10 minut. Tlak ethylenu byl udržován konstantní, přičemž spotřeba ethylenu byla měřena pomocí hmotového průtokoměru. V tomto postupu byla tato spotřeba ethylenu 26,7 gramu. Roztok polymeru byl potom z tlakové nádoby odveden a polyetylen byl izolován po vysušení probíhajícím po dobu přes noc za sníženého tlaku při teplotě 90 °C.

Výtěžek polymeru: 30 gramů.

Příklad 79

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

Stupeň (a)

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

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

Výtěžek produktu: 1,4 gramu (79 %).

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

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

Stupeň (b)

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

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

Stupeň (c)

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

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

Výtěžek produktu: 0,77 gramu (41 %).

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

- 15 4,10 (s, 3), 2,20 (s, 6,4), 1,99 (s, 6,6), 0,40 (s, 6,3).

Příklad 80

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

Stupeň (a)

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

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

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

6,79 (m, 2,5), 6,33 (m, 2,4), 2,95 (s, 1), 2,90 (s, 1), 1,87 (s, 6,9), 1,79 (s, 6,9), 1,79 (s, 6,9), 0,02 (s, 5,8).

35

Stupeň (b)

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

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

- 45 ^1H -NMR spektrum (tetrahydrofuran- d_8) δ :

7,28 (m, 2,0), 6,77 (m, 2), 3,27 (s, 2,7), 2,05 (s, 5,2), 2,01 (s, 5,2), 0,44 (s, 4,6).

Stupeň (c)

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

Podle tohoto postupu bylo k 0,59 gramu (1,6 milimolu) $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ v 50 mililitrech tetrahydrofuranu přidáno 0,50 gramu (1,7 milimolu) dilithium((tetramethylcyklo-

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

Výtěžek produktu: 0,18 gramu (28 %)

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

7,10 (t), 6,80 (t), 2,00 (s), 1,97 (s), 0,35 (s).

Polymerace

Tato polymerace byla prováděna v podstatě stejným způsobem jako polymerační postup podle příkladů 11 až 32, přičemž bylo použito 1000 mililitrů směsi alkanových rozpouštědel, 200 mililitrů 1-oktenu a 5 mililitrů 15% methylaluminoxanu (MAO) v toluenu (poměr Al : Ti = 1280). Reakční teplota byla v tomto případě 130 °C. Vodík byl přiváděn ze zásobního tanku o objemu 75 mililitrů, který byl natlakován na tlak 3450 kPa, k dosažení parciálního tlaku vodíku 345 kPa. Za účelem zahájení polymerace bylo přidáno 10 mikromolů výše uvedeného komplexu. Ethylen byl přiváděn podle potřeby při tlaku 3100 kPa.

Výtěžek polymeru: 12,8 gramu;

$M_w = 103\,000$;

$M_w/M_n = 4,77$;

hustota = 0,9387;

index toku taveniny = 6,37.

Příklad 81

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

Podle tohoto postupu byl dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(2,6-di(1-methylethyl)fenyl)amid připraven postupem, který byl analogický postupu podle příkladu 80.

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

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

3,04 (heptet, 2, $J = 6,7$); 2,18 (s, 5,8); 1,98 (s, 5,8); 1,49 (d, 5,8, $J = 6,5$), 1,12 (d, 6,2, $J = 6,8$), 0,48 (s, 5,2).

Polymerace

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

Výtěžek polymeru činil 14,7 gramu.

Příklad 82

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

Podle tohoto postupu bylo k 0,73 gramu $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ ve 30 mililitrech toluenu přidáno 0,7 gramu dilithium((tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilyl)(4-methoxyfenyl)amidu (tato látka byla připravena analogickým postupem jako v příkladu 81). Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu dvou dnů, potom byla zfiltrována a zahuštěna za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl suspendován v pentanu a zfiltrován za vzniku cihlově červeného práškového produktu.

Výtěžek produktu: 0,61 gramu (67 %).

^1H -NMR spektrum (benzen- d_6) δ :

7,28 (d, 2, $J=8,8$); 6,78 (d, 2, $J=8,9$); 3,27 (s, 2,8); 2,05 (s, 5,6); 2,01 (s, 5,6); 0,44 (s, 4,8).

Polymerace

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

Výtěžek polymeru: 7,2 gramu;

$M_w = 79\,800$;

$M_w/M_n = 21,5$;

Index toku taveniny = 2,90.

Příklad 83

Postup přípravy (tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl(1-methylethoxy)silantitaniumtrichloridu

Stupeň (a)

Postup přípravy (tetramethylcyklopentadienyl)dimethyl(1-methylethoxy)silanu

Při provádění tohoto postupu bylo použito 1,0 gramu (4,8 milimolu) (tetramethylcyklopentadienyl)dimethylsilylchloridu v 10 mililitrech toluenu, přičemž k této reakční směsi bylo potom přidáno 0,38 mililitru (5,0 milimolů) 2-propanolu a potom ještě 0,66 mililitru (4,4 milimolu) triethylaminu. Takto získaná reakční směs byla potom zfiltrována, čímž byl získán pevný podíl, který byl promyt směsí alkanových rozpouštědel obsahujících 6 atomů uhlíku. Promývací rozpouštědlo a filtrát byly potom spojeny a tento podíl byl zahuštěn za sníženého tlaku, přičemž byla získána světle žlutá kapalina.

^1H -NMR (benzen- d_6) δ :

3,85 (heptet, 1, $J = 6,0$), 2,9 (s, 1,1), 2,03 (s, 5,7), 1,8 (s, 6,3), 1,10 (d, 6,3, $J = 6,0$), 0,02 (s, 5,0).

Stupeň (b)

Postup přípravy draselné soli (dimethyl(1-methylethoxy)silyl)tetramethylcyklopentadienidu

- 5 Při provádění tohoto postupu bylo použito 0,51 gramu (což je 2,1 milimolu) (tetramethylcyklopentadienyl)dimethyl(1-methylethoxy)silanu v toluenu, přičemž k této reakční směsi bylo potom přidáno 0,33 gramu (2,5 milimolu) benzidu draselného. Po třech dnech byl tento roztok zfiltrován a rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku, přičemž byl získán olejovitý produkt. Tento olejovitý produkt byl potom promyt pentanem. Zbytkový podíl pentanu byl potom odstraněn za sníženého tlaku a tímto způsobem byl získán oranžový sklovitý produkt.

^1H NMR (THF- d_6) δ :

3,89 (heptet, 1, $J = 6,1$), 2,00 (s, 6,1), 1,87 (s, 5,7), 1,05 (d, 5,1, $J = 6,1$), 0,22 (s, 4,4).

15 Stupeň (c)

Postup přípravy (tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimethyl(1-methylethoxy)silantitaniumtrichloridu.

- 20 Podle tohoto postupu bylo použito 0,42 gramu (1,1 milimolu) $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ v 50 mililitrech tetrahydrofuranu, přičemž do tohoto roztoku bylo po kapkách přidáno 0,83 milimolu draselné soli (dimethyl(1-methylethoxy)silyl)tetramethylcyklopentadienidu v 15 mililitrech tetrahydrofuranu. Hodinu po tomto přidavku bylo přidáno 0,2 gramu (1,3 milimolu) chloridu stříbrného. Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu 18 hodin.

- 25 Rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku a získaný zbytek byl extrahován pentanem. Pentanové extrakty byly zfiltrovány, jednotlivé podíly byly spojeny a tento spojený podíl byl odpařen, čímž byl získán červený olejovitý produkt. Tento červený olej byl potom suspendován v pentanu a tato směs byla zfiltrována. Získaný filtrát byl potom skladován po dobu 30 3 týdnů při teplotě 30 °C, což mělo za následek vyloučení oranžového pevného produktu. Roztok se od pevného podílu oddělil dekantací.

^1H -NMR (benzen- d_6) δ :

3,8 (heptet, 1, $J = 6,0$), 2,35 (s, 6,9), 1,86 (s, 7,4), 1,04 (d, 7,1, $J = 6,0$), 0,45 (s, 6,7), 1,97 (s), 0,35 (s).

Příklad 84

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

Stupeň (a)

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

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

- 55 Hmotové spektrum: m/e 272 (8 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

2,70 (s, 1H), 1,83 (s, 6H), 1,69 (s, 6H), 0,28 (s, 6H), 0,23 (s, 6H);

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

5

Stupeň (b)

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

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

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

20 Hmotové spektrum: m/e 309.

^1H -NMR (C_6D_6) δ :

2,75 (s, 1H), 1,95 (s, 6H), 1,82 (s, 6H), 1,08 (s, 9H), 0,51 (s, 1H), 0,24 (s, 6H), 0,16 (s, 6H);

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

25

Stupeň (c)

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

30

- Podle tohoto postupu bylo k roztoku obsahujícímu 3,00 gramy (což odpovídá 9,72 milimolu) 1-(terc.butylamino)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu ve 100 mililitrech etheru, pomalu přidáno 7,70 mililitru 2,60 M roztoku (což je 20,2 milimolu) butyllithia ve směsném C_6 -alkanovém rozpouštědle. Takto získaná suspenze byla promíchávána po dobu
- 35 několika hodin, načež byla zfiltrována a promyta etherem. Po vysušení za sníženého tlaku byl získán bílý práškový produkt.

Výtěžek produktu: 2,918 gramu (93,4 %).

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

40 2,05 (s, 6H), 1,91 (s, 6H), 0,87 (s, 9H), 0,25 (s, 6H), -0,03 (s, 6H);

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

117,3, 113,6, 53,5, 38,4, 34,1, 14,2, 11,3, 8,4, 2,2.

Stupeň (d)

45

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

- Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 0,7500 gramu (což je 2,333 milimolu) dilithium-1-(terc.butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu a
- 50 0,7790 gramu (což je 2,333 milimolu) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ v 50 mililitrech toluenu, přičemž tato suspenze byla promíchávána po dobu několika dní. Tímto způsobem byla získána červeno-oranžová reakční směs, která byla potom zfiltrována, načež bylo použité rozpouštědlo z filtrátu odstraněno a tímto postupem byl získán lepkavý červený produkt. Tento produkt byl potom

extrahován pentanem a zfiltrován. Po zahuštění a ochlazení na teplotu $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ v mrazničce byl získán lesklý mikrokrystallický červený produkt, který byl izolován na fritě, na které byl také promyt chladným pentanem za účelem odstranění tmavě červeného olejovitého materiálu.

- 5 Výtěžek produktu: 0,3643 gramu (36,6 %).
 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 2,20 (s, 6H), 1,94 (s, 6H), 1,48 (s, 9H), 0,44 (s, 6H), 0,43 (s, 6H).
 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
 137,7, 125,5, 112,7, 65,9, 35,4, 16,6, 12,5, 2,8, -2,1.

10

Polymerace

- Tento polymerační postup byl prováděn stejným způsobem jako je uvedeno v předchozích příkladech, s tím rozdílem, že bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu. Výtěžek polymeru v tomto případě činí 12,1 gramu.

15

$M_w = 62\,400$;
 $M_w/M_n = 8,45$;
 Index toku taveniny = 6,14;
 Hustota = 0,9441.

20

Příklad 85

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

Podle tohoto postupu byla suspenze obsahující 0,7500 gramu (2,333 milimolu) dilithium-1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanu (přípraveného postupem podle příkladu 84) a 0,5436 gramu (2,333 milimolu) chloridu zirkoničitého v 75 mililitrech toluenu se míchá po dobu několika dní. Takto získaná světle žlutá reakční směs se potom zfiltrována a rozpouštědlo bylo odstraněno. Takto získaný zbytek byl potom extrahován pentanem a zfiltrován. Po zahuštění a ochlazení na teplotu $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ v mrazničce byl vyloučený bezbarvý krystalický produkt izolován na fritě.

35

- Výtěžek produktu: 0,6720 gramu (61,3 %).
 ^1H -NMR (C_6D_6) δ :
 2,14 (s, 6H), 1,94 (s, 6H), 1,49 (s, 9H), 0,36 (s, 6H), 0,34 (s, 6H).
 ^{13}C -NMR (C_6D_6) δ :
 134,1, 131,0, 119,1, 58,4, 34,2, 15,1, 11,8, 4,7, -2,1.

40

Příklad 86

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

Podle tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 0,5000 gramu (1,215 milimolu) (terc.-butylamido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu ve 35 mililitrech etheru, přičemž po jeho ochlazení na teplotu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bylo pomalu přidáno 1,41 mililitru roztoku methyllithia (1,72 M roztok, 2,43 milimolu). Tato reakční směs byla potom promíchávána při pokojové teplotě po dobu několika hodin. Potom bylo použito rozpouštědlo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Získaný filtrát byl zahuštěn a ochlazen na teplotu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vyloučené krystalky byly odděleny od supernatantu dekantováním.

50

Výtěžek produktu: 0,2215 gramu (49,2 %).

^1H -NMR (C_6D_6) δ :

1,97 (s, 6H), 1,40 (s, 9H), 0,46 (s, 6H), 0,00 (s, 6H).

5 ^{13}C -NMR (C_6D_6) δ :

130,2, 125,3, 95,7, 54,7, 35,4, 34,0, 13,9, 10,9, 6,2.

Příklad 87

10

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

Stupeň (a)

15

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

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

25

Hmotové spektrum: m/e 158 (16 %).

Stupeň (b)

30

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

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

35

Výtěžek produktu: 2,069 gramu (4,2 %)

40

Hmotové spektrum: m/e 195 (6 %).

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

Stupeň (c)

45

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

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

55

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

^1H -NMR spektrum (THF d-8) δ :

5,96 (t, 2H), 5,87 (t, 2H), 1,10 (s, 9H), 0,05 (s, 6H),

^{13}C -NMR spektrum (THF d-8) δ :

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

Stupeň (d)

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

10

Podle tohoto postupu bylo do baňky obsahující 75 mililitrů toluenu přidáno 0,7000 gramu (3,38 milimolu) dilithium(terc.butylamido)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu a 1,128 gramu (což je 3,38 milimolu) $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$. Takto získaná výsledná žlutá suspenze změnila v průběhu několika hodin zbarvení do červenohněda. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu

15

několika dnů, načež byl červený roztok odfiltrován za sníženého tlaku. Oddělený krystalický produkt byl potom suspendován v pentanu a zfiltrován za účelem oddělení hnědého produktu od rozpustné červené nečistoty.

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

20

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

25

Polymerace

Tento polymerační postup byl proveden stejným způsobem jako v předchozích příkladech, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

30

Výtěžek polymeru: 28,1 gramu;

$M_w = 108\,000$;

$M_w/M_n = 3,22$;

Hustota = 0,9073;

Index toku taveniny = 2,92.

35

Příklad 88

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

40

Do baňky obsahující 0,6747 gramu (2,90 milimolu) chloridu zirkoničitého byly pomalu přidány 4 mililitry diethyletheru a potom ještě 4 mililitry tetrahydrofuranu. Přebytek rozpouštědel byl odstraněn za použití vakua, čímž byl získán pevný produkt, který byl rozmělněn na prášek. K tomuto pevnému produktu bylo potom přidáno 0,6008 gramu (2,90 milimolu) dilithium-

45

(terc.butylamido)(cyklopentadienyl)(dimethyl)silanu (přípraveného postupem podle příkladu 87) a 75 mililitrů toluenu. Takto získaná výsledná suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byl bezbarvý roztok zfiltrován a rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Takto získaný zbytek byl rozmíchán v pentanu. Produkt byl oddělen na fritě a vysušen za sníženého tlaku.

50

Výtěžek produktu: 0,6186 gramu (60,0 %).

^1H -NMR (C_6D_6) δ :

6,43 (t, 2H), 6,08 (t, 2H), 4,17 (pás s, 6H), 1,27 (s, 9H), 1,03 (pás s, 6H), 0,22 (s, 6H).

^{13}C -NMR (C_6D_6) δ :

122,0, 121,4, 109,5, 78, 57,2, 32,8, 25,2, 0,7.

Rentgenovou krystalografií bylo prokázáno, že produkt je v pevném stavu dimerem (chloridové můstky).

5

Příklad 89

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

10

Stupeň (a)

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

- 15 Podle tohoto provedení byl použit roztok obsahující 1500 gramů (což je 6,98 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 50 mililitrech tetrahydrofuranu, ke kterému bylo potom pomalu přidáno 0,6911 gramu (což je 6,98 milimolu) anilidu lithného. Monitorováním plynovou chromatografií bylo prokázáno, že reakce neproběhla až do konce. V dalším postupu bylo proto přidáno další množství anilidu lithného (0,08 gramu, což je 20 7,78 milimolu celkově). Použité rozpouštědlo bylo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě světle žlutého oleje.

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

- 25 Hmotové spektrum: m/e 271 (13 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,14 (m, 2H), 6,76 (t, 1H), 6,60 (d, 2H), 3,08 (s, 1H), 3,04 (s, 1H), 1,89 (s, 6H), 1,79 (s, 6H), 0,07 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

- 30 147,5, 136,3, 132,6, 129,6, 118,2, 116,9, 55,0, 14,3, 11,3, -2,3.

Stupeň (b)

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

35

- Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,875 gramu (což je 6,91 milimolu) (anilido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 50 mililitrech etheru, ke kterému bylo potom pomalu přidáno 5,31 mililitru 2,60 M roztoku (což je 13,8 milimolu) butyllithia v hexanovém rozpouštědle. Při tomto postupu se vyloučilo malé množství sraženiny, která se 40 však potom rozpustila. Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc. Získaný produkt byl potom izolován jako hustý viskózní olej v etherovém roztoku. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán bílý pevný produkt, který byl rozmíchán v pentanu, načež byl izolován na fritě, promyt pentanem a vysušen za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě bílého prášku.

45

Výtěžek produktu: 1,943 (99,3 %).

Stupeň (c)

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

- Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 0,8025 gramu (což představuje 2,333 milimolu) dilithium(anilido)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu a 0,9871 gramu (což je 2,333 milimolu) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ v 70 mililitrech toluenu, přičemž tato suspenze byla 55 promíchávána po dobu několika dnů. Získaná červenohnědá reakční směs byla potom zfiltrována,

přičemž použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Pevný produkt byl potom triturován v pentanu a vzniklý produkt byl izolován na fritě a potom byl promyt studeným pentanem za účelem odstranění temně červeného olejovitého materiálu, přičemž byl získán požadovaný produkt ve formě žluto-béžového prášku.

5

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

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,32 (d, 2H), 7,18 (m, 2H), 6,85 (t, 1H), 2,02 (s, 6H), 1,99 (s, 6H), 0,42 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

10 152,4, 141,9, 137,8, 129,3, 124,4, 119,6, 105,3, 16,1, 13,0, 2,7.

Polymerace 1

Tato polymerace byla provedena stejným způsobem jako polymerační postup popsáný v příkladu 80, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

15

Výtěžek polymeru: 12,8 gramu;

$M_w = 103\,000$;

$M_w/M_n = 4,77$;

20

Hustota = 0,9387;

Index toku taveniny = 6,37.

Polymerace 2

25 Kopolymerace ethyleny a styrenu

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

30

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

35

Příklad 90

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

40

Do baňky obsahující 0,6905 gramu (2,963 milimolu) chloridu zirkoničitého byly pomalu přidány 3 mililitry diethyletheru a potom ještě 4 mililitry tetrahydrofuranu. Přebytek rozpouštědel byl odstraněn ve vakuu, přičemž byl získán pevný produkt, který byl rozmělněn na prášek. K tomuto pevnému produktu bylo potom přidáno 0,8044 gramu (2,963 milimolu) dilithium(anilido)-(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu v 70 mililitrech toluenu. V průběhu několika minut se tato suspenze zbarvila do světle žluto-zeleného zabarvení. Tato suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byla zfiltrována. Rozpouštědlo bylo z filtrátu odstraněno za sníženého tlaku a zbytek byl suspendován v pentanu. Světle žlutý produkt byl potom izolován na fritě a vysušen za sníženého tlaku.

45

^1H -NMR (C_6D_6) δ :

50

7,21 (t, 2H), 7,1 (t, 1H), 6,97 (m, 2H), 2,50 (s, 3H), 2,46 (s, 3H), 1,87 (s, 3H), 1,85 (s, 3H), 0,53 (s, 3H), 0,40 (s, 3H).

Příklad 91

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

5

Stupeň (a)

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

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

20

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

Hmotové spektrum: m/e 285 (22 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

- 25 6,96 (d, 2H), 6,57 (d, 2H), 3,07 (s, 1H), 3,01 (s, 1H), 2,17 (s, 3H), 1,91 (s, 6H), 1,80 (s, 6H), 0,08 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

Stupeň (b)

30

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

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

Výtěžek produktu: 2,34 gramu (100 %).

^1H -NMR spektrum (THF d-8) δ :

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

- 45 ^{13}C -NMR spektrum (THF d-8) δ :

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

Stupeň (c)

50

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

Podle tohoto postupu byl smíchán 1,000 gram (což je 3,363 milimolu) dilithium(p-toluidino)-(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu a 1,123 gramu (což představuje 3,363 milimolu) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ v 70 mililitrech toluenu. Takto připravená výsledná suspenze byla potom

promíchávána po dobu několika dnů, načež byla zfiltrována a rozpouštědlo bylo odstraněno. Takto získaný výsledný pevný produkt byl potom rozmíchán v pentanu a produkt byl izolován na fritě a vysušen za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl vyroben požadovaný výsledný produkt ve formě olivově-hnědého prášku.

5

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

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

10 150,3, 141,7, 137,5, 133,9, 130,0, 129,7, 119,6, 21,0, 20,6, 16,4, 16,0, 13,3, 12,8, 2,8, 2,6.

Stupeň (d)

15

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

Do baňky obsahující 0,7836 gramu (3,363 milimolu) chloridu zirkoničitého byl pomalu přidáván diethylether v množství 3 mililitry a potom ještě 4 mililitry tetrahydrofuranu. Přebytek rozpouštědel byl odstraněn ve vakuu, přičemž byl získán pevný produkt, který byl rozmělněn na 20 prášek. K tomuto produktu byl potom přidán 1,000 gram (3,363 milimolu) dilithium(p-toluidino)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu a 70 mililitrech toluenu. Tato suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dní. Původně nažloutlá kaše se zbarvila do nahnědlého odstínu. Žlutý roztok byl odfiltrován a rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku, načež byl získaný pevný produkt rozmíchán v pentanu. Světle žlutý produkt byl potom 25 izolován na fritě a vysušen za sníženého tlaku.

Výtěžek produktu: 0,8854 gramu (59,1 %).

^1H -NMR (C_6D_6) δ :

30 7,06 (d, 2H), 6,87 (d, 2H), 2,50 (s, 3H), 2,47 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 1,89 (s, 3H), 1,88 (s, 3H), 0,51 (s, 3H), 0,41 (s, 3H).

Rentgenová krystalografie prokázala, že produkt je dimer obsahující LiCl a chloridové můstky.

35

Příklad 92

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

40

Stupeň (a)

Příprava (benzylamino)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

Podle tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 1,000 gram (což představuje 45 4,651 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 70 mililitrech etheru, přičemž k tomuto roztoku bylo potom pomalu přidáno 0,526 gramu (což je 4,651 milimolu) benzylamidu lithného. Takto připravená reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán 50 produkt ve formě světle žlutého oleje.

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

Hmotové spektrum: m/e 285 (18 %).

^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

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

5

Stupeň (b)

Příprava dilithium(benzylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu

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

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

^1H -NMR spektrum (THF d -8) δ :

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

^{13}C -NMR spektrum (THF d -8) δ :

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

25

Stupeň (c)

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

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

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

- 40 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

7,19 (m, 2H), 7,02 (m, 3H), 5,37 (s, 2H), 1,99 (s, 6H), 1,98 (s, 6H), 0,03 (s, 6H).

^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :

141,4, 140,9, 135,8, 129,0, 128,8, 126,9, 126,6, 126,3, 111,6, 103,6, 59,3, 15,6, 12,4, 1,7.

- 45 Polymerace

Tato polymerace byla provedena stejným polymeračním postupem jako je postup podle příkladu 80, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

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

Příklad 93

5 Postup přípravy (benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu

Podle tohoto postupu bylo v baňce spojeno 0,3930 gramu (1,687 milimolu) chloridu zirkoničitého, 0,5015 gramu (1,687 milimolu) dilithium(benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu a 40 mililitrů toluenu. Nahnědle-žlutá suspenze byla potom
10 promíchávána po dobu několika dnů, načež byla zfiltrována a rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl rozmíchán v pentanu a získaný produkt byl izolován na fritě a vysušen za sníženého tlaku za vzniku bělavého produktu.

Výtěžek produktu: 0,2873 gramu (38,2 %).

15 ^1H -NMR (C_6D_6) δ :
7,51 (d, 2H), 7,23 (t, 2H), 7,09 (t, 1H), 5,48 (d, 1H), 5,00 (d, 1H), 2,45 (s, 6H), 2,05 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 0,34 (s, 3H), 0,20 (s, 3H).
 ^{13}C -NMR (C_6D_6) δ :
145,2, 135,1, 132,2, 131,8, 129,4, 129,0, 128,9, 128,8, 127,0, 126,6, 126,3, 106,6, 57,2, 16,0,
20 15,6, 12,5, 11,8, 2,6.

Příklad 94

25 Postup přípravy (fenylfosfino)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu

Stupeň (a)

Příprava (fenylfosfino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

30 Podle tohoto postupu bylo k roztoku obsahujícímu 1,500 gramu (6,983 milimolu) (chlor)-(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 55 mililitrech tetrahydrofuranu pomalu přidáváno 1,1248 gramu (7,665 milimolu; přidán byl přebytek, poněvadž monitorování reakce plynovou chromatografií ukázalo, že reakce 1:1 neproběhla do konce) fenylfosfinu lithného
35 (spektroskopickou metodou ^1H -NMR bylo prokázáno, že se jedná o 0,4-etherový adukt). Reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež bylo rozpouštědlo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě žlutého oleje.

40 Výtěžek produktu: 1,985 gramu (98,5 %).

Stupeň (b)

Příprava dilithium(fenylfosfido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu

45 K roztoku obsahujícímu 1,858 gramu (6,451 milimolu) (fenylfosfino)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 65 mililitrech etheru bylo pomalu přidáno 5,21 mililitru 2,60 M roztoku (13,55 milimolu) butyllithia ve směsném C_6 -alkanového rozpouštědla, což je doprovázeno tvorbou nažloutlé sraženiny. Reakční směs byla potom promíchávána přes noc.
50 Produkt byl potom izolován na fritě a promyt pentanem, načež byl vysušen za sníženého tlaku a tímto způsobem byl získán požadovaný produkt ve formě bílého prášku.

Výtěžek produktu (spektroskopickou metodou ^1H -NMR bylo prokázáno, že se jedná o 0,5-etherový adukt): 2,0845 gramu (95,8 %).

55

Stupeň (c)

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

- 5 Podle tohoto postupu bylo v baňce smíseno 0,900 gramu (2,688 milimolu) dilithium(fenylfosfido)(dimethyl)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu (0,5-etherový adukt) a 0,8907 gramu (2,668 milimolu) $\text{TiCl}_4/\text{THF}/_2$ v 75 mililitrech toluenu. Po smísení s toluenem se barva směsi okamžitě změnila do tmavězeleného až černého odstínu. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika dní, načež se zfiltrovala a rozpouštědlo bylo odstraněno. Tmavý
- 10 zbytek se extrahuje pentanem a směs se zfiltruje, přičemž se na fritě oddělil zelenohnědý produkt (0,2477 gramu). Po odstranění pentanu z filtrátu byl získán černý sklovitý produkt.

Polymerace

- 15 Polymerace byla provedena stejným způsobem jako polymerační postup uvedený v příkladu 80 za použití 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 14,4 gramu;

$M_w = 27000$;

- 20 $M_w/M_n = 5,0$;

Index toku taveniny = 251;

hustota = 0,9690.

25 Příklad 95

Postup přípravy (fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdichloridu.

- 30 Podle tohoto postupu byly v baňce k 0,6217 gramu (2,668 milimolu) chloridu zirkoničitého pomalu přidány 3 mililitry diethyletheru. Přebytek rozpouštědla byl odstraněn ve vakuu, čímž byl získán pevný produkt, který byl rozmělněn na prášek. K tomuto práškovému produktu bylo potom přidáno 0,9000 gramu (2,668 milimolu) dilithium(fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu a 75 mililitrů toluenu. Po přidání toluenu se barva směsi změnila na
- 35 tmavě červeně-oranžovou. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika dní, načež se oranžový roztok oddělil od velkého podílu tmavého nerozpustného materiálu filtrací. Z filtrátu bylo odstraněno rozpouštědlo a zbytek byl rozmíchán s pentanem a zfiltrován. Na fritě byl potom izolován hnědý pevný produkt, který byl vysušen za sníženého tlaku.

40

Příklad 96

Postup přípravy (terc.butylamido)dimethyl(indenyl)silantitaniumdichloridu.

45 Stupeň (a)

Příprava (terc.-butylamido)dimethyl(indenyl)silanu.

- Podle tohoto postupu byl k roztoku obsahujícímu 5,255 gramu (71,8 milimolu) terc.-butylaminu
- 50 v 75 mililitrech etheru pomalu přidán 9-(chlordimethylsilyl)inden v množství 3,000 gramu (14,4 milimolu). Několik minut po začátku uvedeného přídavku se vyloučila sraženina. Takto získaná výsledná suspenze byla potom promíchávána přes noc, načež se odstranilo použité rozpouštědlo a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán požadovaný produkt ve formě světle žlutého oleje. Tento
- 55 produkt byl tvořen směsí dvou isomerů.

Výtěžek produktu: 3,313 g (93,9 %).

Stupeň (b)

Příprava dilithium(terc.-butylamido)dimethyl(indenyl)silanu.

Podle tohoto postupu bylo k roztoku obsahujícímu 3,125 gramu (12,73 milimolu) (terc.butylamido)dimethyl(indenyl)silanu v 75 mililitrech etheru pomalu přidáno 10,28 mililitru 2,60 M roztoku (26,73 milimolu) butyllithia ve směsném C₆-alkanovém rozpouštědle. Barva roztoku, který byl prostý sraženiny, ztmavla pomalu do béžovo-oranžova. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika dní, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno. Vločkovitý sklovitý materiál byl rozmíchán v pentanu. Pentan byl po usazení pevného podílu dekantován a tento promývací postup byl několikrát opakován. Nakonec byl pevný produkt vysušen za sníženého tlaku.

Výtěžek produktu: 2,421 gramu (73,9 %).

Stupeň (c)

Příprava (terc.-butylamido)dimethyl(indenyl)silantitaniumdichloridu.

Podle tohoto postupu byl v baňce smíchán 1,000 gram (3,887 milimolu) dilithium(terc.-butylamido)dimethyl(indenyl)silanu a 1,298 gramu (3,887 milimolu) TiCl₄(THF)₂ se 70 mililitry toluenu. Takto získaná reakční směs se okamžitě zbarvila do tmavočervena. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu tří dnů, načež byla zfiltrována a použité rozpouštědlo bylo odstraněno. Získaný zbytek byl potom extrahován pentanem a zfiltrován, přičemž byl získán červený mikrokryalický materiál.

Výtěžek produktu: 0,4917 gramu (34,9 %).

Polymerace

Polymerace byla provedena za podmínek popsanych v příkladu 80, přičemž při tomto postupu bylo použito 1000 mililitrů směsi alkanových rozpouštědel a 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 14,8 gramů.

Příklad 97

Postup přípravy (terc.-butylamido)dimethyl(indenyl)silanzirkoniumdichloridu.

Podle tohoto postupu byl do baňky obsahující 0,9057 gramu (3,887 milimolu) chloridu zirkoničitého pomalu přidáván tetrahydrofuran v množství 2 mililitry. Přebytek tetrahydrofuranu byl potom odstraněn ve vakuu, čímž byl získán pevný produkt, který byl potom rozmělněn na prášek. K tomuto produktu byl potom přidán 1,000 gram (3,887 milimolu) dilithium(terc.-butylamido)dimethyl(indenyl)silanu společně se 70 mililitry toluenu. Takto získaná výsledná suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byla tato směs zfiltrována a použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl suspendován v pentanu, zfiltrován a vysušen za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán požadovaný produkt hnědobéžové barvy.

Výtěžek produktu: 0,5668 gramu (36,0 %).

Příklad 98

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

5

Stupeň (a)

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

- 10 Podle tohoto provedení bylo použito roztoku obsahujícího 1,900 gramu (což představuje 8,845 milimolu) (chlor)(dimethyl)(tetramethylcyklopentadienyl)silanu v 75 mililitrech tetrahydrofuranu, přičemž k tomuto roztoku bylo potom rychle přidáno 0,3272 gramu (což představuje 8,846 milimolu) methylamidu lithného. Takto připravený čirý roztok byl potom promícháván po dobu přes noc, načež byl přidán další podíl methylamidu lithného (0,008 gramu, 9,062 milimolu celkem), přičemž bylo plynovou chromatografií zjištěno, že reakce neproběhla do konce. Tento
- 15 roztok byl potom opět promícháván po dobu přes noc. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno a zbytek byl extrahován pentanem a zfiltrován. Použitý pentan byl potom odstraněn za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán velmi slabě žlutý olejovitý produkt.
- 20 Výtěžek produktu: 1,698 gramu (91,7 %).
Hmotové spektrum: m/e 209 (13 procent).
 ^1H -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
2,82 (s, 1H), 2,33 (d, J = 6,6 Hz, 3H), 1,95 (s, 6H), 1,83 (s, 6H), -0,04 (s, 6H).
 ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6) δ :
- 25 135,4, 132,7, 56,1, 27,8, 14,0, 11,0, -3,5.

Stupeň (b)

Příprava dilithium(methylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanu.

30

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

40

- Výtěžek produktu: 1,883 gramu
 ^1H -NMR metodou bylo zjištěno, že se jedná o 0,25-etherový adukt.
 ^1H -NMR spektrum (THF d-8) δ :
3,41 (q, J = 7,0 Hz, 1H), 2,45 (s, 3H), 2,01 (s, 6H), 1,93 (s, 6H), 1,11 (t, J = 7,01, 5H), 0,01 -
- 45 0,14 (pás, 6H).

Stupeň (c)

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

50

- Podle tohoto postupu bylo použito roztoku obsahujícího 0,6708 gramu (což představuje 2,597 milimolu) dilithium(methylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu v 80 mililitrech tetrahydrofuranu, přičemž k tomuto roztoku bylo potom přidáno najednou 0,9623 gramu (2,597 milimolu) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$. Takto připravený roztok se potom okamžitě zbarvil do

hnědo-oranžova. Toto zbarvení bylo velmi intenzivní. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu čtyř dnů, načež k ní bylo přidáno 1,861 gramu (což představuje 12,98 milimolu) chloridu stříbrného. Takto připravená suspenze byla potom promíchávána po dobu několika dnů, načež byla tato reakční směs zfiltrována a použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl potom extrahován za použití toluenu a získaný tmavě oranžovo-hnědý roztok byl zfiltrován a z filtrátu bylo odstraněno použité rozpouštědlo. Po extrakci pentanem a filtraci byl filtrát zahuštěn za vzniku světle hnědé suspenze, jejíž kapalný podíl byl tmavočerveně zbarven. Po ochlazení na teplotu $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl jasně světle žlutý produkt izolován na fritě, promyt pentanem a vysušen za sníženého tlaku.

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

Polymerace

Podle tohoto provedení byla polymerace provedena stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 80, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 30,2 gramu.

25 Příklad 99

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

30 Podle tohoto příkladu bylo v baňce smícháno 0,5705 gramu (2,448 milimolu) chloridu zirkoničitého a 0,6318 gramu (2,446 milimolu) dilithium(methylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanu se 75 mililitry toluenu. Takto získaná suspenze byla potom míchána po dobu několika dní, načež byl takto získaný světle zelený roztok zfiltrován a z filtrátu bylo odstraněno rozpouštědlo za sníženého tlaku. Zbytek byl suspendován v pentanu, produkt byl
 35 oddělen na fritě, promyt pentanem a vysušen za sníženého tlaku. Požadovaný produkt byl získán ve formě velmi slabě namodralého prášku.

- Výtěžek produktu: 0,6162 gramu (68,2 %).
 ^1H -NMR (C_6D_6) δ :
 40 3,50 (s, 3H), 2,49 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,14 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 0,46 (s, 3H), 0,43 (s, 3H).

Příklad 100

45 Postup přípravy 1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethandiyttitaniumdichloridu.

Stupeň (a)

50 Příprava ethyl-2-(tetramethylcyklopentadienyl)acetátu.

Podle tohoto postupu byl roztok obsahující 3,822 gramu (22,89 milimolu) bromoctanu ethylnatého ve 25 mililitrech tetrahydrofuranu se ochlazen na teplotu $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a k takto ochlazenému roztoku byly potom pomalu přidány 3,000 gramy (20,80 gramu) tetramethyl-

cyklopentadienidu sodného v 50 mililitrech tetrahydrofuranu. Takto získaná suspenze byla potom ponechána ohřát na pokojovou teplotu, načež byla při této teplotě promíchávána přes noc. Rozpouštědlo bylo potom odstraněno a získaný zbytek byl potom extrahován pentanem a zfiltrován. Pentan byl potom odstraněn, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě směsi isomerů.

Výtěžek produktu: 3,733 gramu (86,3 %).

Hmotové spektrum: m/e 208 (41 %).

10 Stupeň (b)

Příprava 2-(tetramethylcyklopentadienyl)terc.-butylacetamidu

Podle tohoto postupu bylo použito 16,35 mililitrů 2,00 M roztoku (32,7 milimolu) trimethylhliníku v toluenu, přičemž tato směs byla přidána k 2,39 gramu (32,7 milimolu) terc.-butylaminu v 50 mililitrech toluenu. Takto vzniklý roztok byl promícháván po dobu 45 minut, načež bylo k němu přidáno 3,40 gramu 2-(tetramethylcyklopentadienyl)acetátu ethylnatého. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu několika dní za mírného zahřívání. Amidový produkt byl získán ve formě oranžové polokrystalické pasty tvořené směsí tří isomerů.

Hmotové spektrum: m/e 235 (31 %).

20 Stupeň (c)

25 Příprava 1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)ethanu.

Podle tohoto postupu byla amidová směs rozpuštěna ve 120 mililitrech etheru a k takto získanému roztoku bylo přidáno 0,830 gramu (21,8 milimolu) lithiualuminiumhydridu. Tato reakční směs byla potom zahřívána na mírně zvýšenou teplotu a míchána přes noc. Monitorování reakce plynovou chromatografií prokázalo, že reakce neproběhla do konce. Ether byl nahrazen tetrahydrofuranem a bylo přidáno další množství lithiualuminiumhydridu. Směs byla potom zahřívána při teplotě zpětného toku po dobu několika dní. Tímto způsobem byly získány tři 1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)ethanové isomery.

35 Hmotové spektrum: m/e 221 (11 %).

Stupeň (d)

Příprava dilithium-1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethanu.

Podle tohoto postupu bylo k roztoku obsahujícímu 2,00 gramy (9,05 milimolu) (terc.-butylamino)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)ethanových isomerů (plynovou chromatografií stanoveno: 67 % 1-(terc.-butylamino)-2-(2,3,4,5-tetramethylcyklopentadi-2,4-enyl)ethanu; 1,34 gramu (6,06 milimolu) v 50 mililitrech etheru pomalu přidáno 6,09 mililitru 2,60 M roztoku (15,8 milimolu) butyllithia ve směsném C₆-alkanovém rozpouštědle, přičemž dochází k tvorbě žluté sraženiny. Reakční směs byla potom promíchávána po dobu tří dnů, načež byla zfiltrována. Světle žlutý prášek byl potom několikrát promyt etherem a potom byl vysušen za sníženého tlaku.

50 Výtěžek produktu: 0,7909 gramu (55,9 %).

¹H-NMR (THF d-8) δ :

2,43 (pás m, 4H), 1,85 (s, 6H), 1,83 (s, 6H), 1,00 (s, 9H).

¹³C-NMR (THF d-8) δ :

109,5, 107,3, 106,3, 50,5, 45,4, 29,4, 28,2, 20,2, 10,9, 10,8.

55

Stupeň (e)

Přípravy 1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethandiyltitaniumdichloridu.

- 5 Podle tohoto postupu bylo v baňce smícháno 0,3650 gramu (1,565 milimolu) dilithium-1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethylcyklopentadienyl)ethanu a 0,5799 gramu (1,565 milimolu) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ se 60 mililitry tetrahydrofuranu. Tento roztok se rychle zbarvil do zelena. Získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež se k ní přidalo 1,121 gamu (7,82 milimolu) chloridu stříbrného. V průběhu několika minut se barva reakční směsi začala
10 měnit do hnědooranžova. Tato suspenze byla potom promíchávána po dobu dvou dnů, načež se rozpouštědlo odstranilo za sníženého tlaku. Zbytek byl extrahován toluenem, roztok byl zfiltrován a rozpouštědlo bylo odstraněno ve vakuu. Takto získaný zbytek byl potom extrahován pentanem, načež byl tento podíl zfiltrován, zahuštěn a ochlazen na teplotu -30°C . Na fritě byl oddělen světle oranžový produkt, který byl promyt malým množstvím studeného pentanu a
15 vysušen za sníženého tlaku.

Výtěžek produktu: 0,1904 g (36,0 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ :

4,01 (t, $J = 7, 2, 2$ H), 2,58 (t, $J = 7, 2, 2$ H), 2,02 (s, 6H), 1,89 (s, 6H), 1,41 (s, 9H).

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ :

138,0, 129,3, 69,1, 62,7, 28,6, 24,9, 13,0, 12,3.

Polymerace 1

- 25 Polymerace byla provedena za podmínek popsaných v příkladu 80, přičemž bylo použito 1000 mililitrů směsi alkanových rozpouštědel a 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

Výtěžek polymeru: 64,8 gramu;

index toku taveniny = 3,21;

30 hustota = 0,9262.

Polymerace 2

- 35 Výše uvedený polymerační postup byl opakován s tím rozdílem, že k zahájení polymerace bylo použito 0,95 mikromolů 1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethandiyl-titaniumdichloridu.

Výtěžek polymeru: 11,4 gramu;

index toku taveniny = 0,1;

40 hustota = 0,9119.

Polymerace 3

- 45 Výše uvedený polymerační postup byl opakován s tím rozdílem, že k zahájení polymerace bylo použito 2,5 mikromolu 1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethandiyl-titaniumdichloridu. Kromě toho bylo použito 300 mililitrů oktenu a 900 mililitrů isoparu, přičemž nebyl použit žádný vodík.

Výtěžek polymeru: 36,2 gramu;

50 index toku taveniny = 0,21;

hustota = 0,9190.

Polymerace 4

Uvedený polymerační postup podle *Polymerace 1* byl opakován s tím rozdílem, že bylo použito teploty 90 °C.

5

Výtěžek polymeru: 66,7 gramu;
index toku taveniny = 0,16.

10 Příklad 101

Postup přípravy 1-(terc.butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethandiylzirkonium-dichloridu.

- 15 Podle tohoto postupu bylo v baňce smícháno 0,3862 gramu (1,657 milimolu) chloridu zirkoničitého a 0,3866 gramu (1,657 milimolu) dilithium[1-(terc.-butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)ethanu] s 50 mililitry toluenu. Po několikadenním míchání byl přidán 1 mililitr tetrahydrofuranu a takto získaná suspenze byla promíchávána další den, načež byla zfiltrována a z filtrátu bylo odstraněno rozpouštědlo za sníženého tlaku. Pevný zbytek byl
20 rozmíchán v pentanu, izolován na fritě a vysušen za sníženého tlaku. Tímto způsobem byl získán požadovaný produkt ve formě světle žluté pevné látky.

Výtěžek produktu: 0,6307 gramu (99,8 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ :

- 25 2,75 (t z d, 1H), 2,38 (m, 2H), 2,11 (s, 6H), 2,03 (s, 3H), 2,00 (s, 3H), 1,75 (t z d, 1H), 1,08 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ :

131,5, 128,7, 126,8, 126,5, 126,2, 56,9, 50,9, 27,9, 23,1, 13,4, 13,2, 12,6, 12,5.

30

Příklad 102

Polymerace terpolymeru.

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

40

Tabulka VI

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

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

Postup	Doba (hodiny)	Výtěžek (gramy)	Styren (mol. %)	Olefin (mol. %)	Mw	Mw/Mn
1	0,5	51	2,3	6,6	141 000	2,9
2	0,5	45	3,4	4,5	155 000	2,4
3	0,5	70	7,2	3,2	153 000	2,4
4	2,0	37	22,4	< 1	39 000	1,7

Poznámky:

5

^a I = směsné alkanové rozpouštědlo,

T = toluen

^b Vinyl-BCB = vinylbenzocyklobutan

10

Příklad 103

Suspenní polymerace

15 Tento příklad demonstruje možnost použití katalyzátoru podle vynálezu propolymerační postupy prováděné za suspenzních podmínek. Podle tohoto příkladu byl v podstatě opakován postup podle příkladů 11 až 32 s tím rozdílem, že byla reakce prováděna za podmínek, za kterých je polymer nerozpustný v reakčním prostředí a za kterých se z reakčního prostředí vyděloval v okamžiku svého vzniku. Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo použito teploty 20 70 °C, 10 mililitrů oktenu, 1190 mililitrů směsného alkanového rozpouštědla a 5 mililitrů 15% methylaluminoxanu (MAO) v toluenu (Al : Ti = 1280). Po 20 minutách byl reaktor vypuštěn, přičemž bylo získáno 4,6 gramu polymeru. Do polymeračního reaktoru bylo potom zavedeno další rozpouštědlo a teplota v reaktoru byla zvýšena na 170 °C za účelem odstranění polymeru, který vytvořil dlouhá vlákna, která se ovinula kolem míchadla.

25

Index toku taveniny = 0,28.

Příklad 104

30

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

35

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

15 mililitrů toluenu, roztok byl zfiltrován a použitý toluen byl odstraněn za sníženého tlaku, přičemž byl získán červeno-purpurově zbarvený prášek.

Výtěžek produktu: 0,22 gramu.

5

Polymerace

Tato polymerace byla prováděna za podmínek uvedených v příkladu 80, přičemž bylo použito 10 mikromolů výše uvedeného komplexu.

10

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

15 Příklad 105

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační proces za podmínek uvedených v příkladu 80, přičemž bylo použito 10 mikromolů (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu.

20

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

Příklad 106

30 Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační proces za podmínek uvedených v příkladu 105 s tím rozdílem, že bylo použito teploty 80 °C, množství katalyzátoru 2,5 mikromolu, množství 1-oktenu 250 mililitrů a množství směsného alkanového rozpouštědla 950 mililitrů. Reakční doba činila 1 hodinu.

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

Příklad 107

40

Postup přípravy (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethylcyklopentadienyl)silanhafniumdichloridu

V sušicím boxu bylo 0,50 gramu chloridu hafničitého suspendováno v 10 mililitrech toluenu. K této suspenzi bylo potom přidáno 10 mililitrů tetrahydrofuranu a takto získaná suspenze byla 45 potom promíchávána po dobu 5 minut, načež k ní bylo přidáno 0,77 gramu $\text{Me}_4\text{C}_5\text{SiMe}_2\text{N-terc.-BuMg}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$. Takto získaný roztok byl potom zahříván na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po 30 minutách byl roztok ochlazen a těkavé látky byly odstraněny za sníženého tlaku. V dalším postupu bylo přidáno 20 mililitrů pentanu, roztok byl zfiltrován a pentan byl odstraněn za sníženého tlaku za vzniku bílého pevného produktu. Tento produkt byl promyt 50 malým množstvím pentanu, přičemž byl získán požadovaný produkt ve formě bílé pevné látky.

Výtěžek produktu: 0,077 gramu (10 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ :

2,08 (6H); 1,30 (9H); 0,44 (6H).

55

V případě, že byl ethylen polymerován v podstatě za podmínek uvedených v příkladě 7, potom bylo získáno malé množství polyethylenu.

5 Porovnávací příklad 1

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 105 s tím rozdílem, že jako katalyzátor byl použit pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrichlorid.

10 Výtěžek polymeru: 4,6 gramu.

Porovnávací příklad 2

15 Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 97 s tím rozdílem, že jako katalyzátor byl použit (terc.-butylamido)pentamethyl- η^5 -cyklopentadienyltitaniumdichlorid, mající ^1H -NMR spektrum (C_6D_6)

2,07 (s, 1H); 1,88 (s, 15H); 1,35 (s, 9H);
20 a ^{13}C -NMR spektrum (C_6D_6): 61,0, 31,3, 12,6).
Výtěžek polymeru: 2,0 gramu.

Porovnávací příklad 3

25 Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 105 s tím rozdílem, že byl jako katalyzátor použit bis(terc.-butylamido)dimethylsilantitaniumdichlorid. Po 10 minutách reakce nebyl pozorován vznik polymeru.

30

Porovnávací příklad 4

Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 105 s tím rozdílem, že byl jako katalyzátor použit dicyklopentadienylzirkoniumdichlorid.

35

Výtěžek polymeru: 109,0 gramu;

$M_w = 16300$,

$M_w/M_n = 3,63$;

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

Porovnávací příklad 5

45 Podle tohoto příkladu byl opakován polymerační postup podle příkladu 105 s tím rozdílem, že byl jako katalyzátor použit dicyklopentadienyltitaniumdichlorid.

Výtěžek polymeru: 7,3 gramu;

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

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kovový koordinační komplex obecného vzorce I:



ve kterém:

M je titan, zirkonium nebo hafnium,

Cp* je cyklopentadienylová skupina nebo substituovaná cyklopentadienylová skupina vázaná η^5 -vazebným způsobem na M,

X v každém místě svého výskytu znamená aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 30 atomů uhlíku,

$\underline{n}$ je jedna nebo dva,

příčemž v případě, že $\underline{n}$ je jedna, Y je -O-, -S-, -NR*, nebo -PR*,
a v případě, že $\underline{n}$ je dva, Y je OR*, SR*, NR*₂ nebo PR*₂,

Z znamená SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, GeR*₂, BR*
nebo BR*₂,

R* v každém místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, které obsahují až 20 nevodíkových atomů nebo dvě nebo více skupin R* ze Z nebo obě Y a Z tvoří kondenzovaný kruhový systém.

2. Kovový koordinační komplex podle nároku 1, ve kterém Cp* znamená cyklopentadienylovou skupinu substituovanou jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku, halogenhydrokarbylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku, halogenem nebo hydrokarbyl-substituovanou metaloidní skupinou ze skupiny 14 periodické soustavy prvků obsahující v hydrokarbylové části 1 až 20 atomů uhlíku, nebo představuje indenylovou skupinu, tetrahydroindenylovou skupinu, fluorenylovou skupinu nebo oktahydrofluorenylovou skupinu.

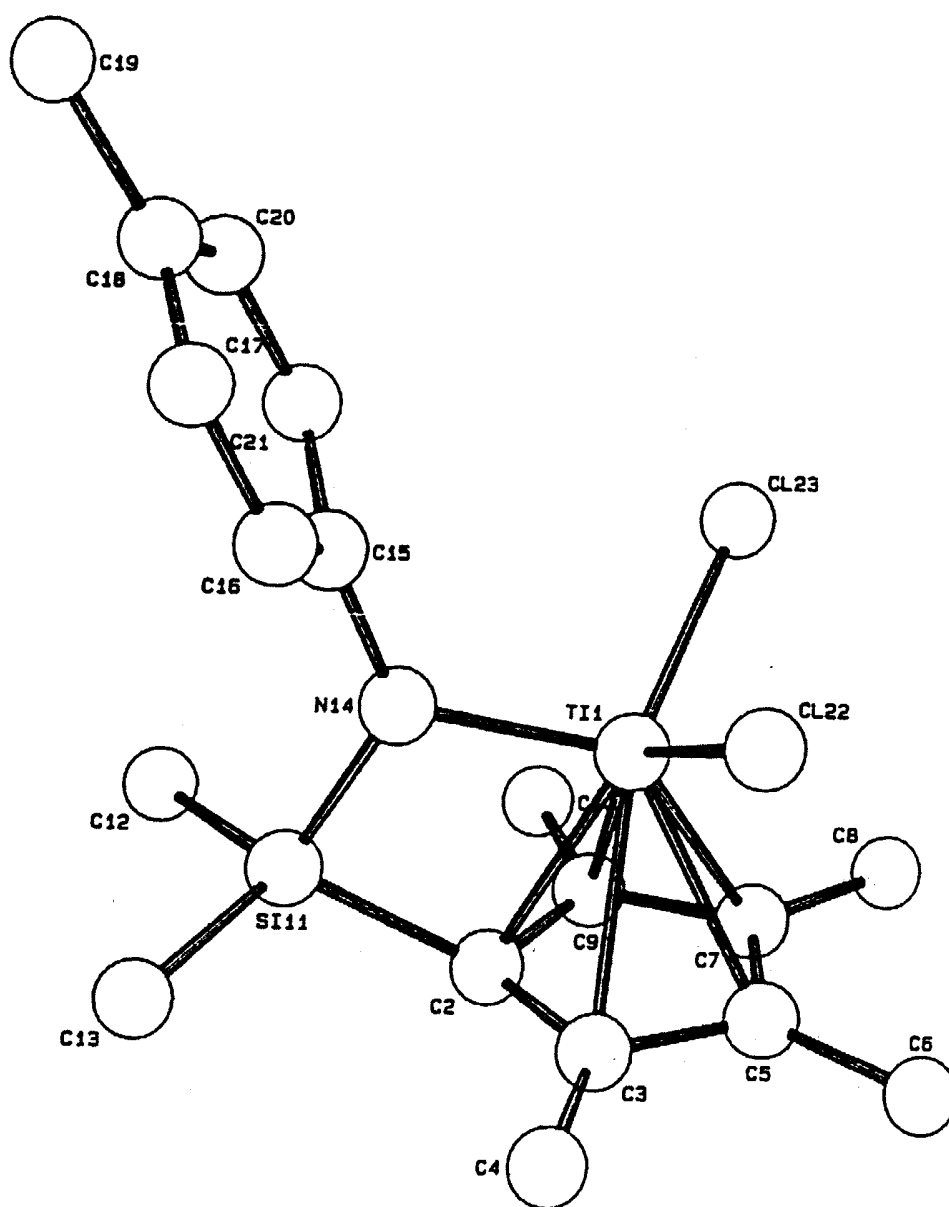
3. Kovový koordinační komplex podle nároku 1, ve kterém X je vybrán ze souboru zahrnujícího hydridovou skupinu, halogenidovou skupinu, alkylovou skupinu, silylovou skupinu, germlylovou skupinu, arylovou skupinu, amidovou skupinu, aryloxyskupinu, alkoxyskupinu, siloxyskupinu, fosfidovou skupinu, sulfidovou skupinu, acylovou skupinu, kyanidovou skupinu nebo azidovou skupinu.

4. Kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, ve kterém M znamená titan.
- 5 5. Kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, ve kterém X znamená halogenid.
6. Kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, ve kterém Y znamená terc.butylamidovou skupinu.
- 10 7. Kovový koordinační komplex podle nároku 1, kterým je (terc.butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitanium(III)chlorid.
8. Katalytická kompozice vhodná pro adiční polymerace, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje:
- 15 (a) kovový koordinační komplex podle některého z předchozích nároků, a
(b) aktivační kokatalyzátor.
- 20 9. Způsob adiční polymerace pro přípravu polymeru kontaktováním jednoho nebo více adičních polymerizovatelných monomerů s katalyzátorem za adičních polymeračních podmínek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije katalytická kompozice podle nároku 8.

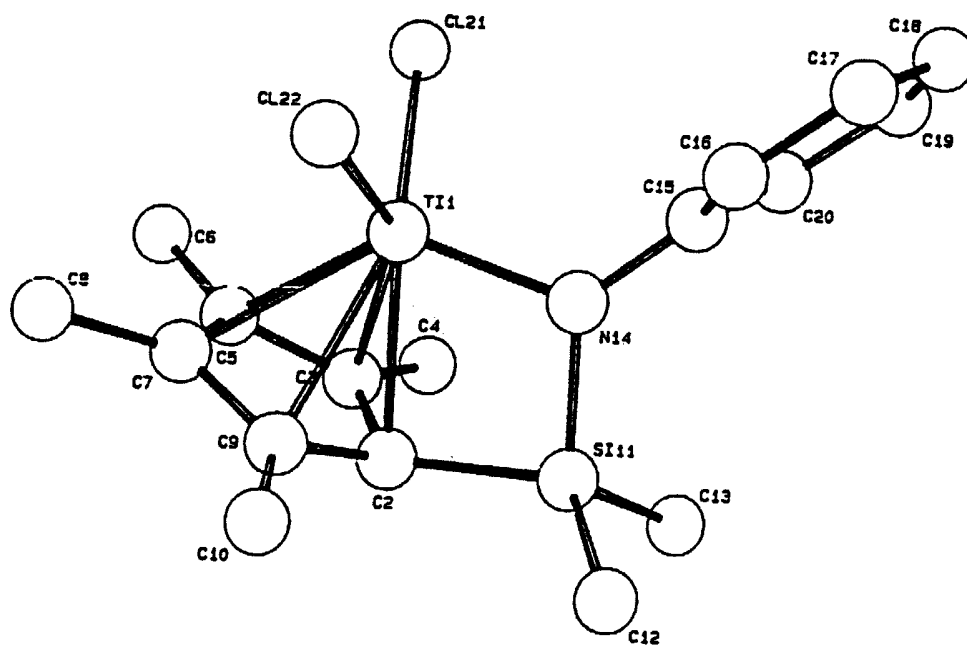
25

17 výkresů

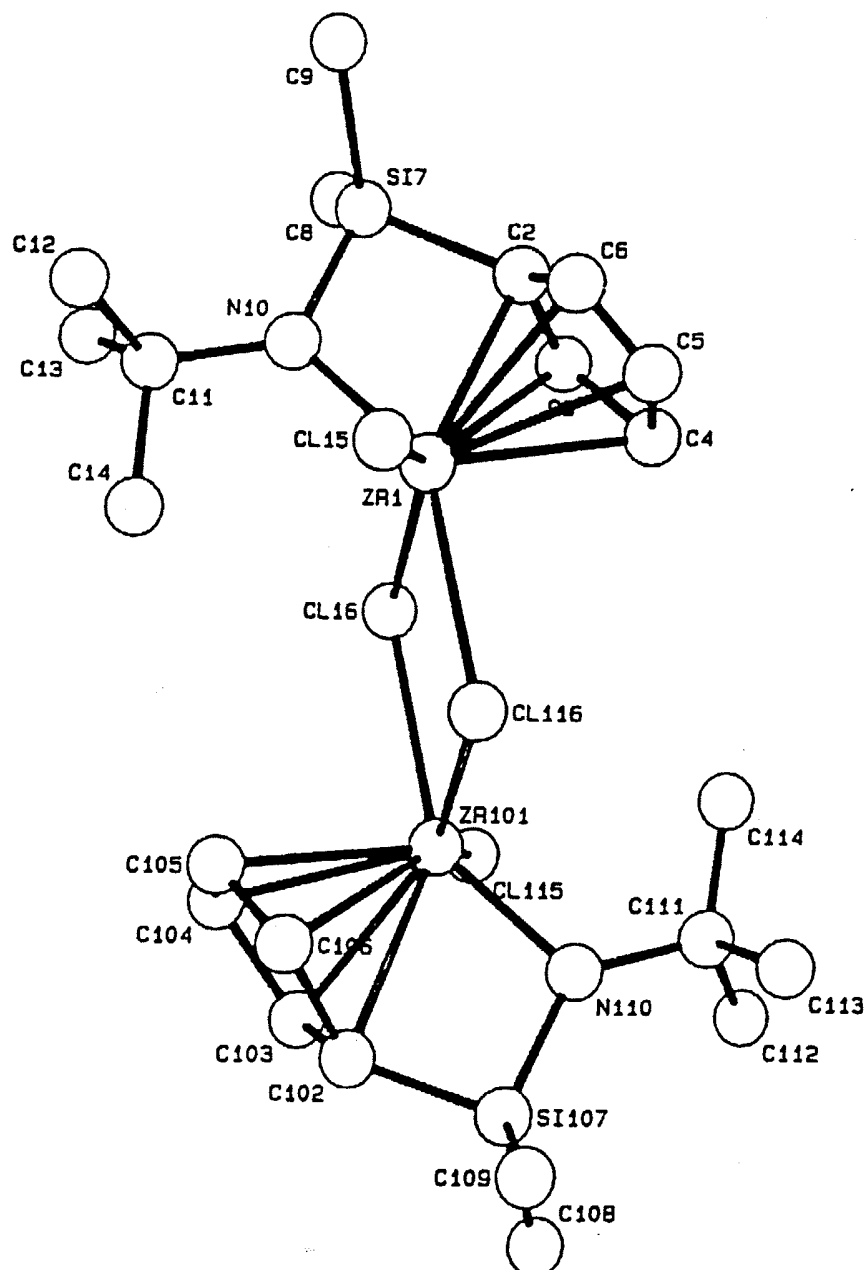
obr. 1



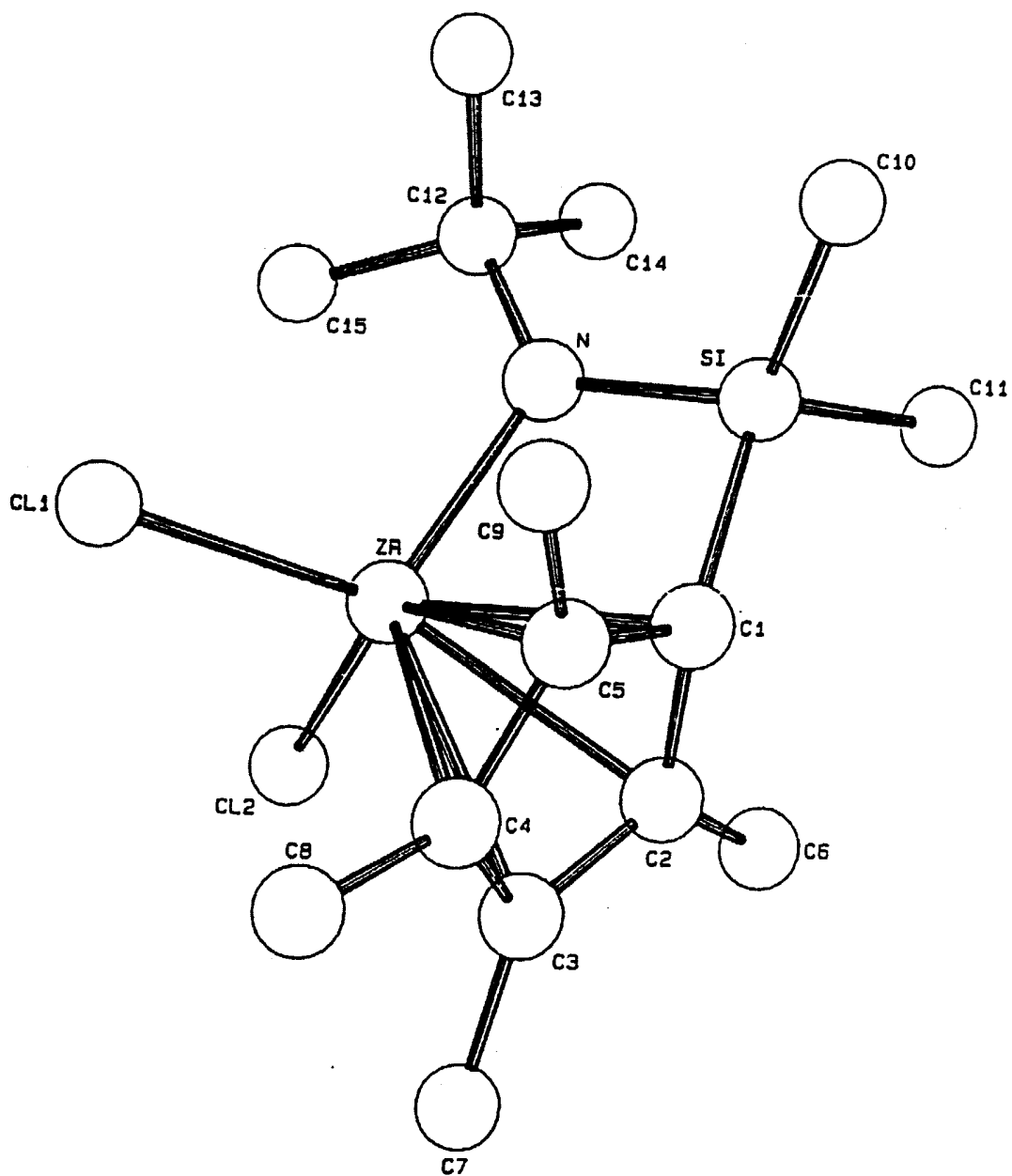
obr. 3



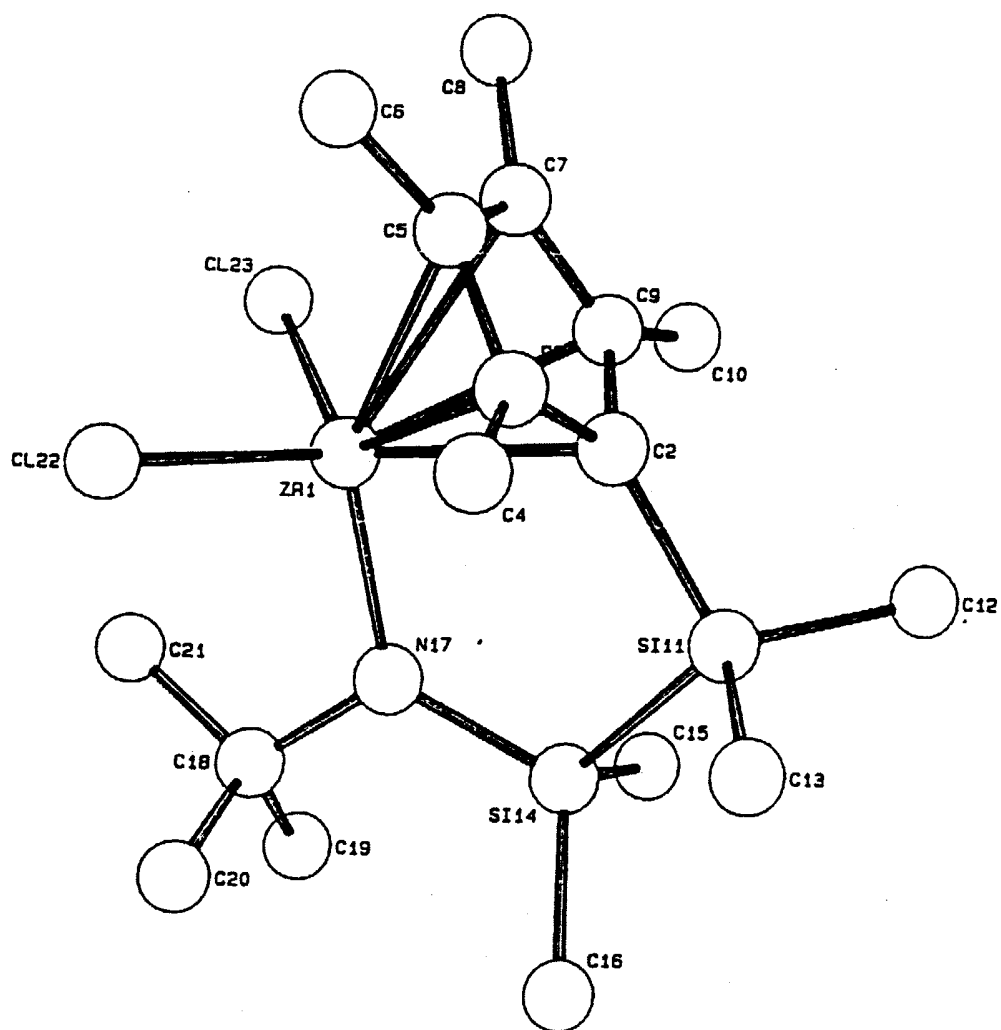
obr. 4



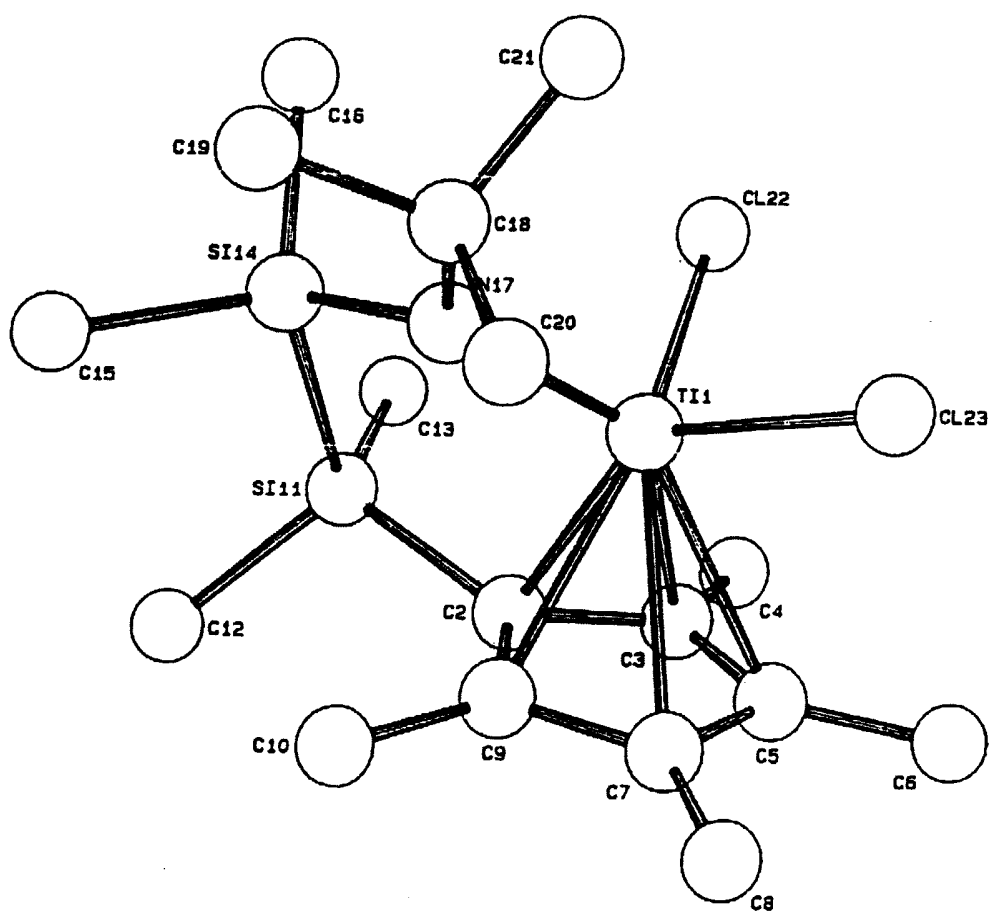
obr. 5



obr. 6

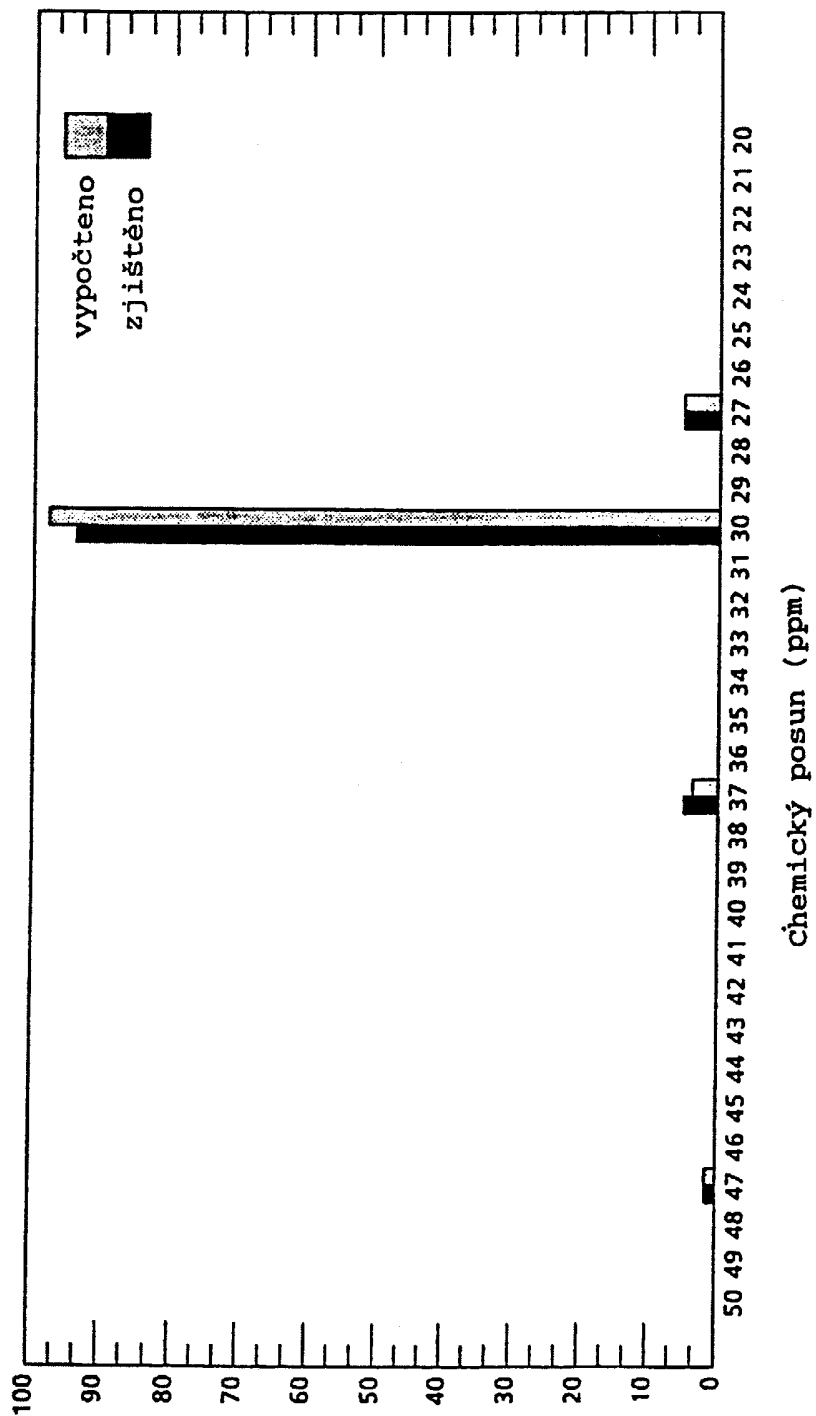


obr. 7



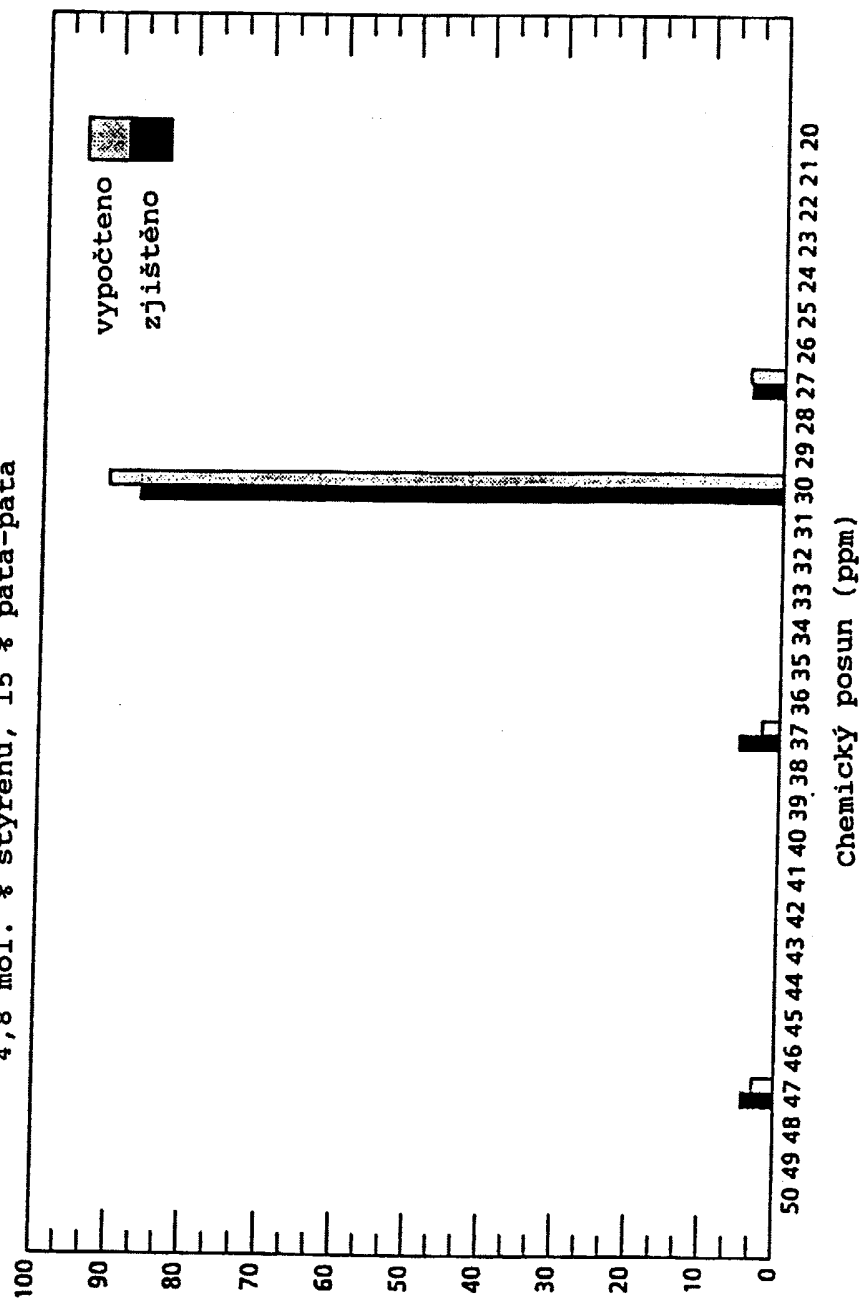
obr. 8

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



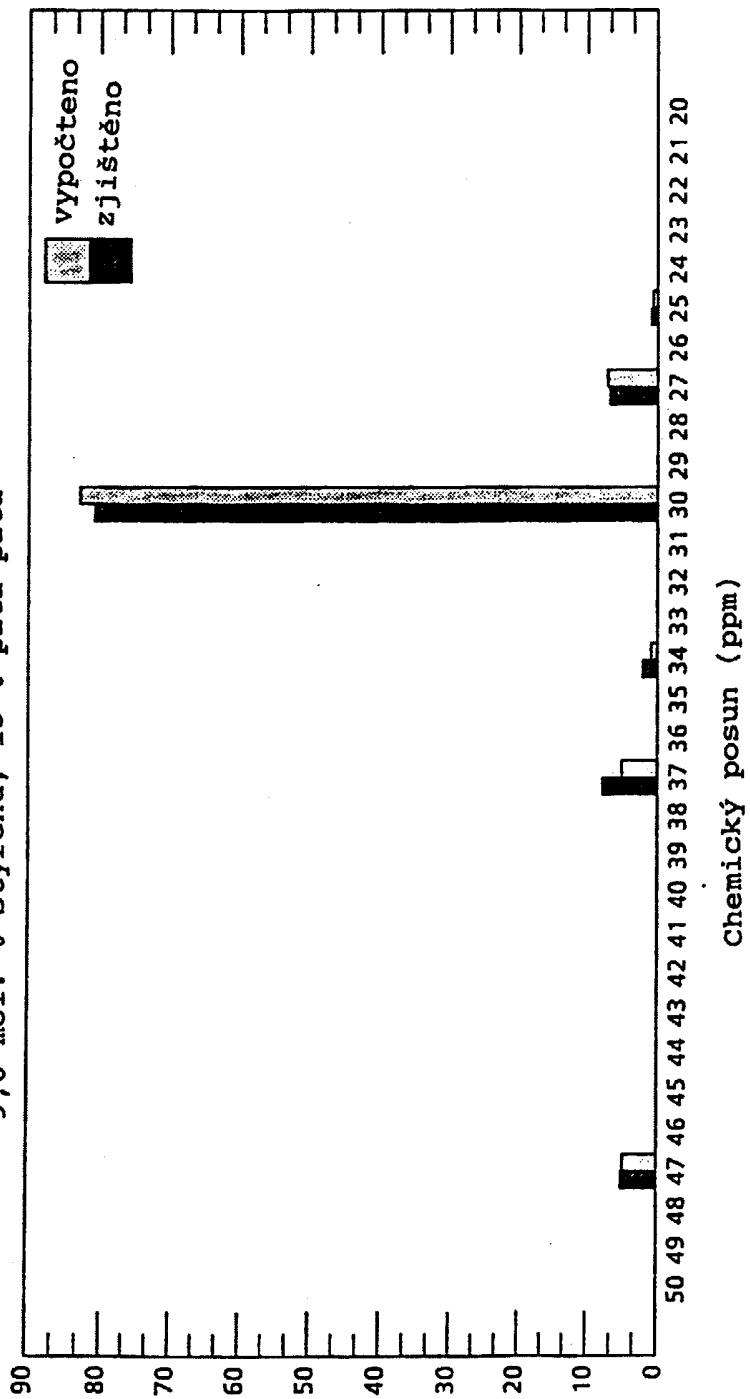
obr. 9

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



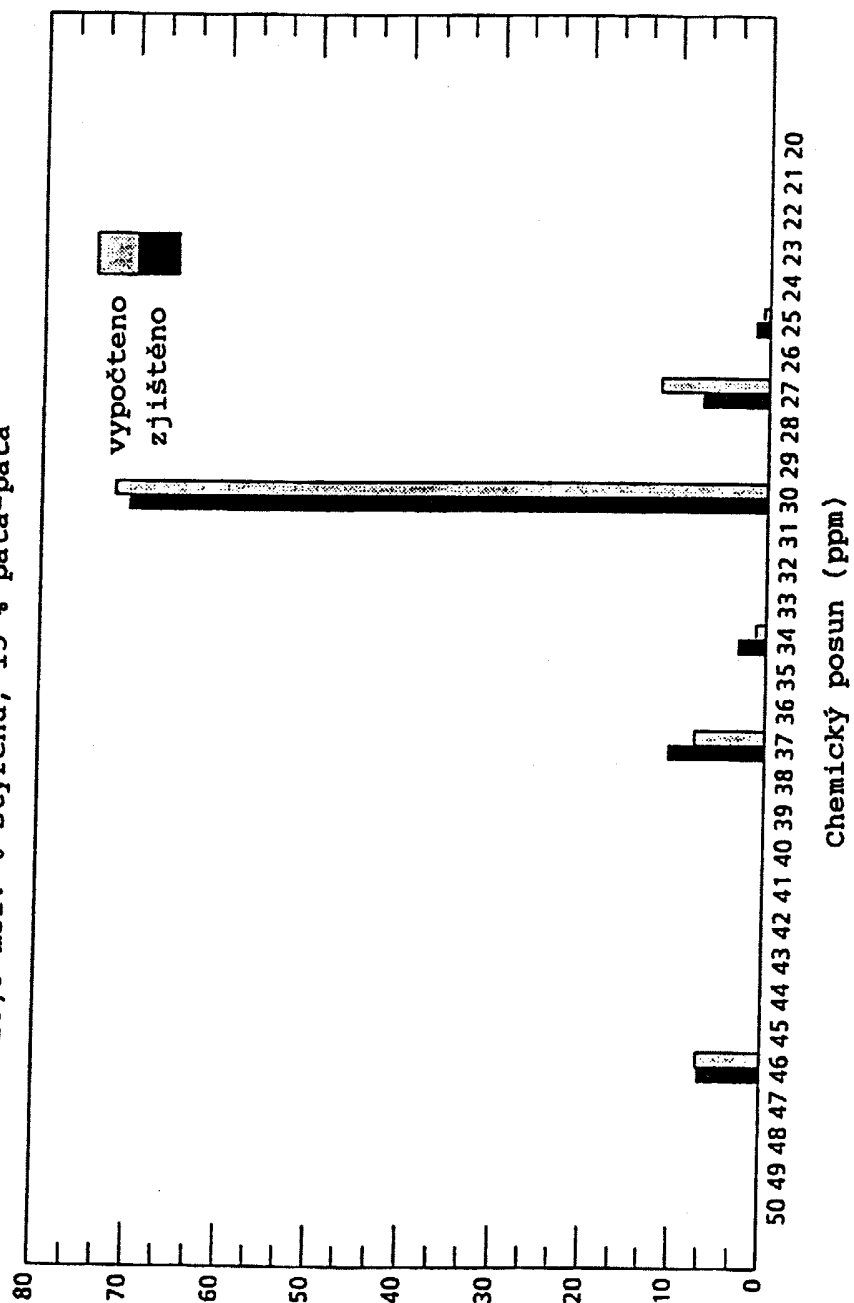
obr. 10

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



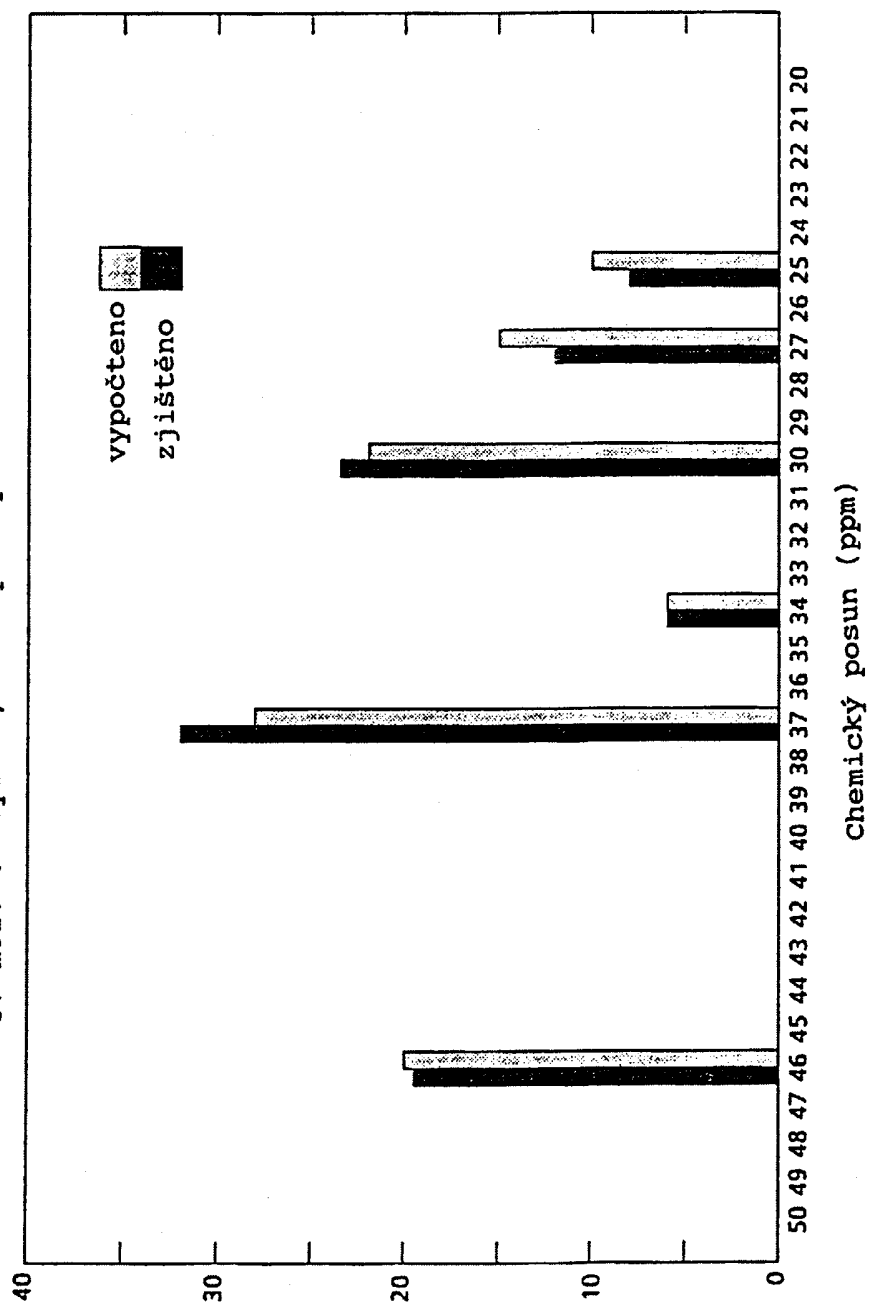
obr. 11

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



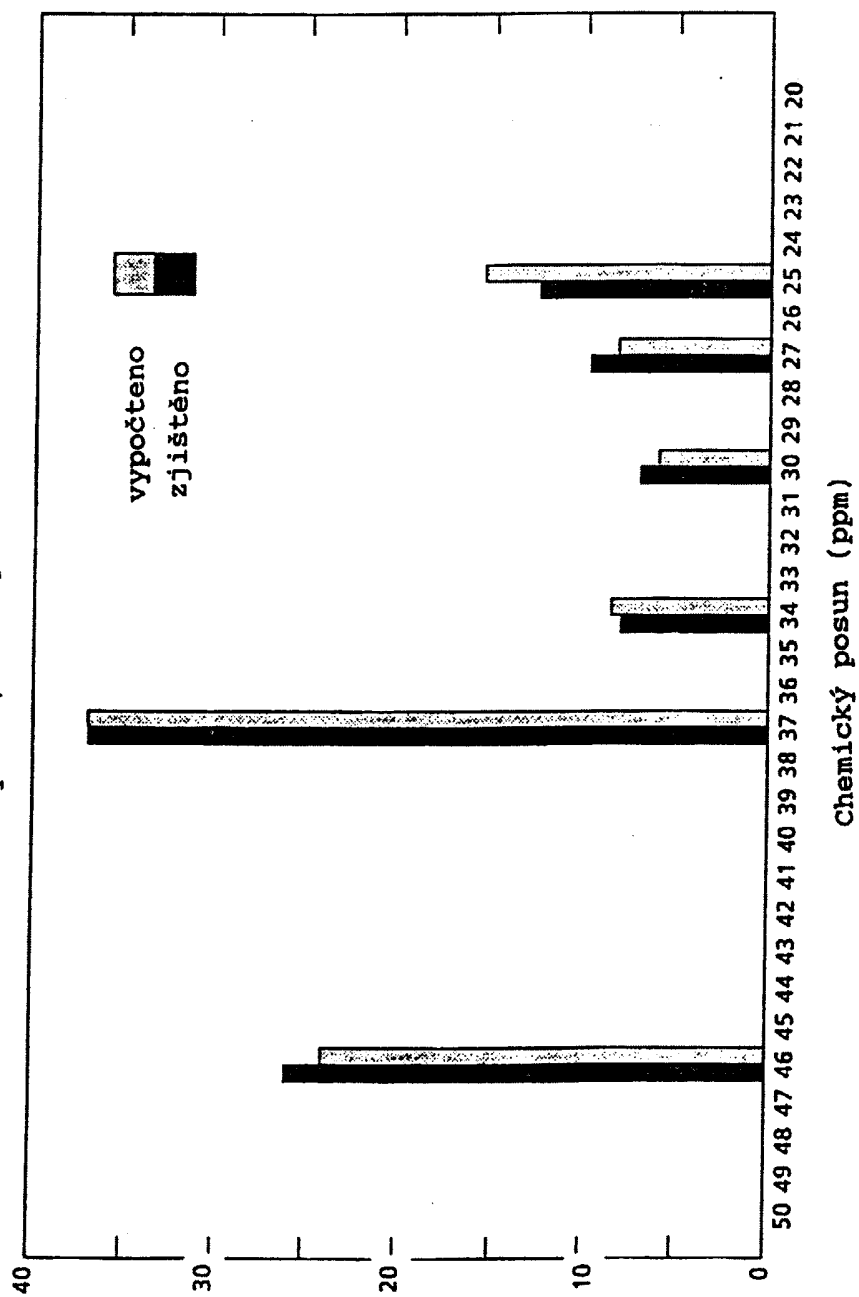
obr. 12

pseudo-statistický kopolymér ethylen/styren :
37 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



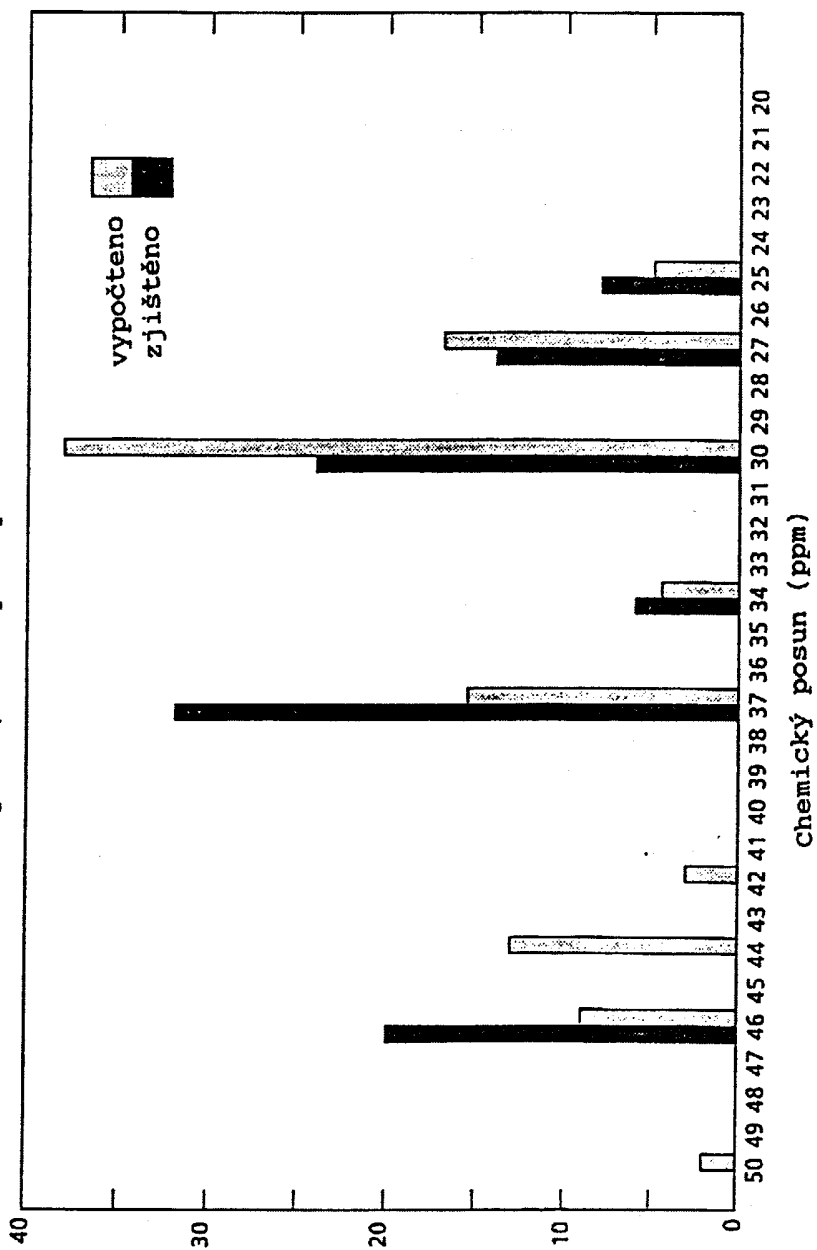
obr. 13

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

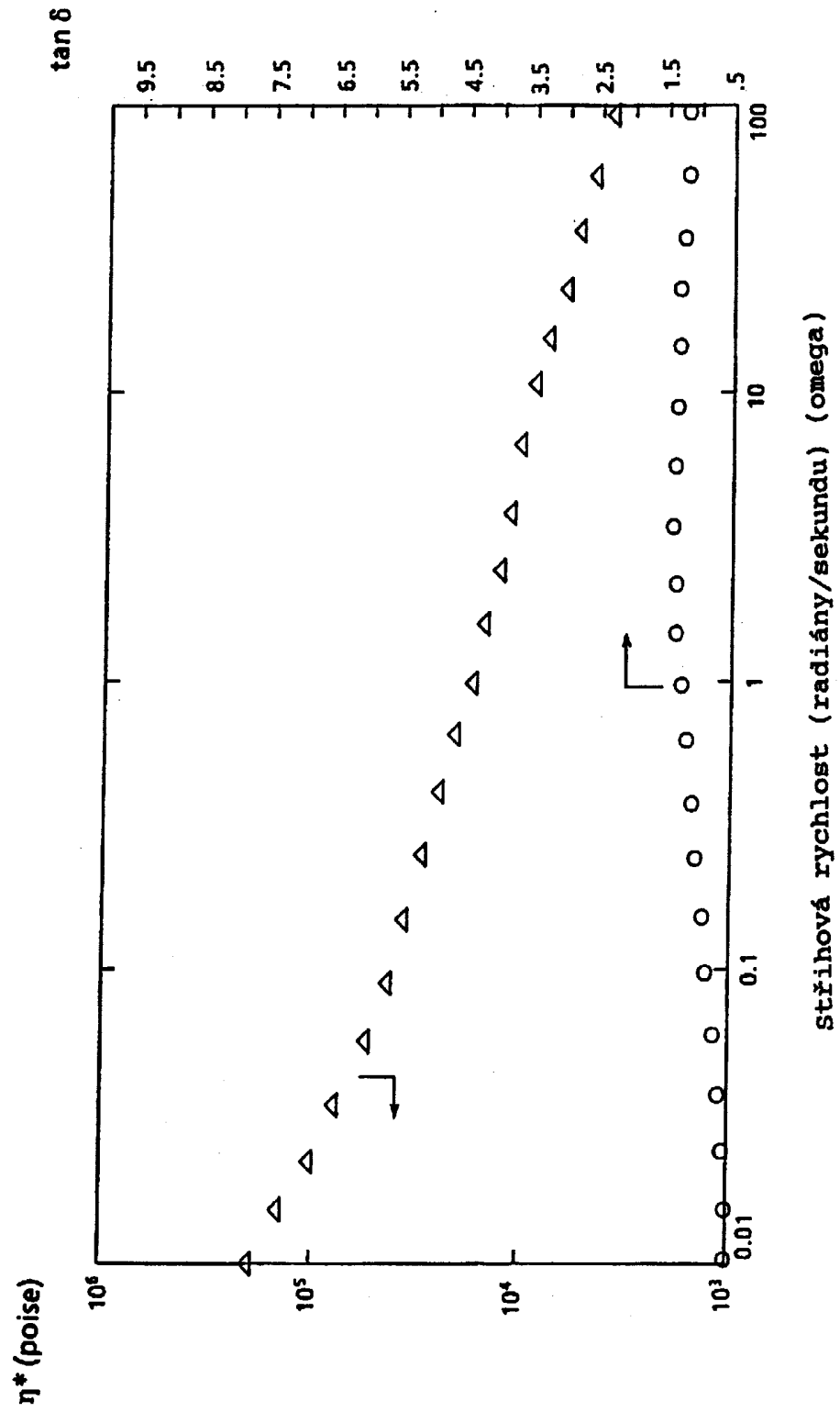


obr. 14

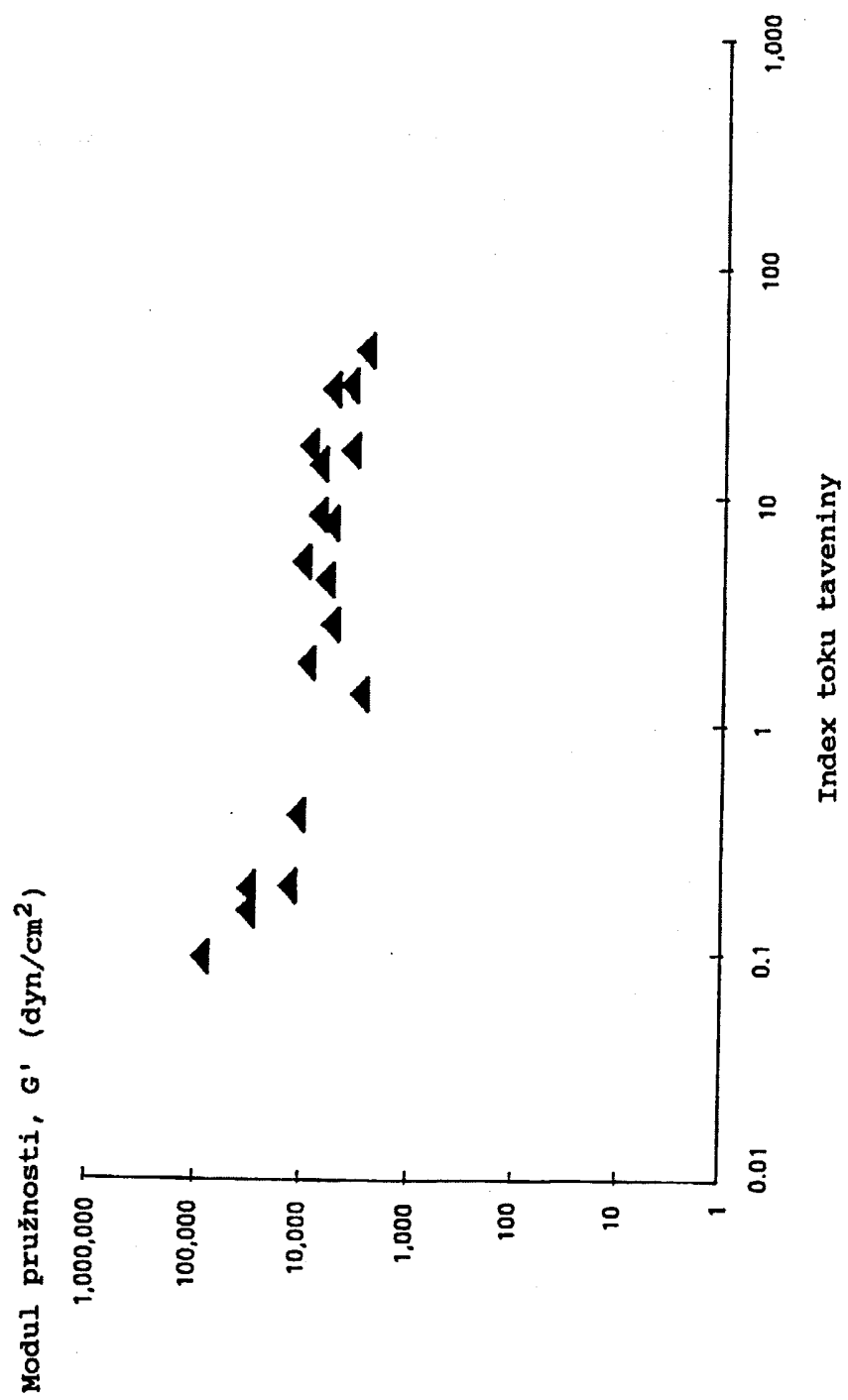
Pseudo-statistický kopolymer ethylen/styren :
37 mol. % styrenu, 15 % pata-pata



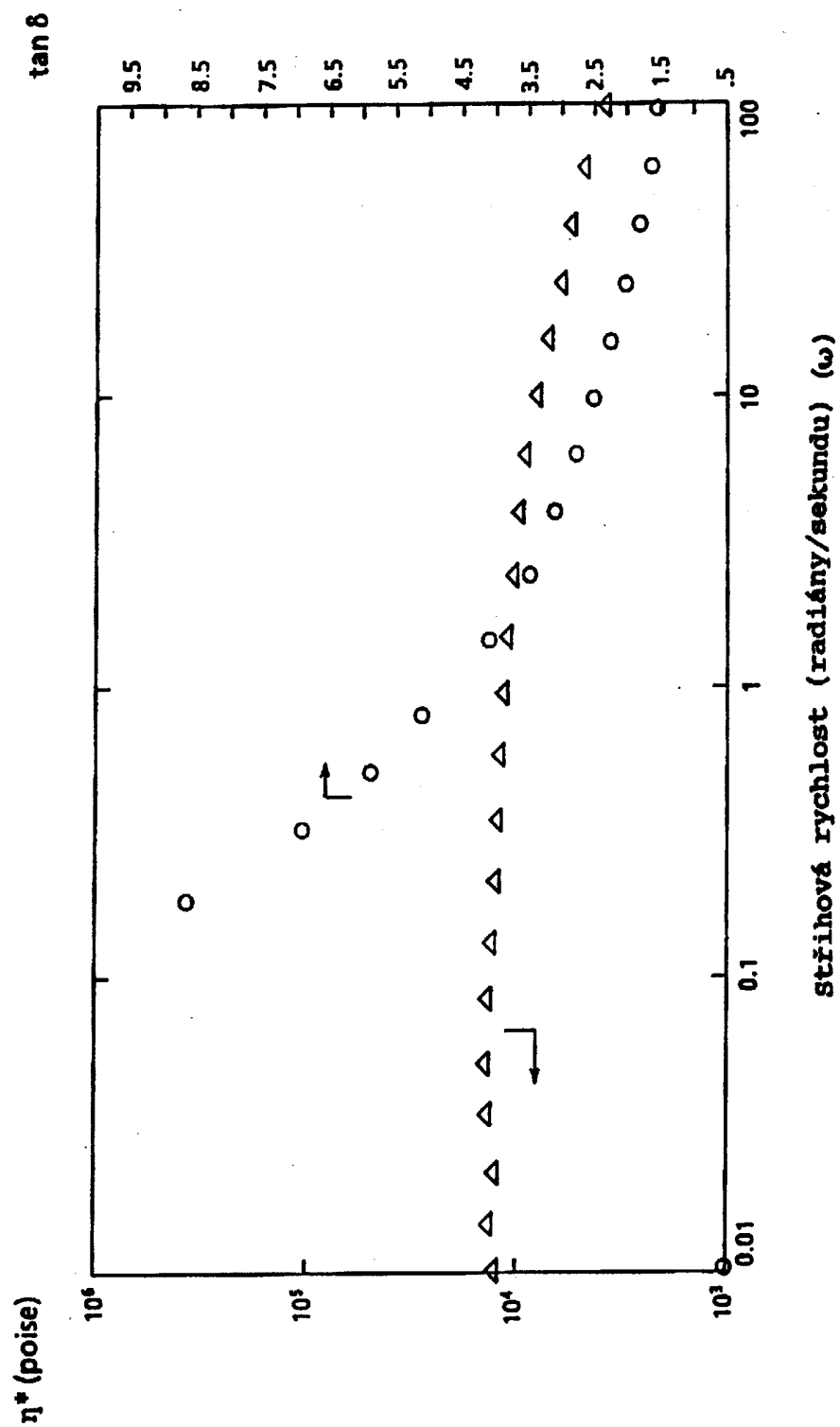
obr. 15



obr. 16



obr. 17



Konec dokumentu