

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

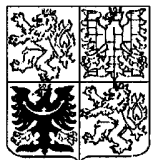
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3149-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28. 04. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.04.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/234782**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/05302**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/29940**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 10/00
C 08 F 12/04

(71) Přihlašovatel:

EXXON CHEMICAL PATENTS INC.,
Baytown, TX, US;

(72) Původce:

Shaffer Daniel, Dickinson, TX, US;
Dias Anthov Jay, Houston, TX, US;
Finkelstein Ira David, Houston, TX, US;
Kurtzman Myron Bernard, Houston, TX, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kationické katalyzátory a způsob jejich použití

(57) Anotace:

Způsob kationtové polymerace olefinů při teplotě 20°C a nižší za použití katalyzátorů, obsahujících kation, kterým je cyklopentadienylový kation přechodného kovu, substituovaný uhlíkatý kation, substituovaný silyliový kation, proton, substituovaný germaniový kation, substituovaný kation cínu nebo olova, a kompaktní bilní nekoordinující anion. Použití těchto komplexních katalyzátorů k iniciování kationtové polymerace olefinů, zejména polymerů a kopolymerů isobutylenu.

CZ 3149-96 A3

PV 3149-96

č. j.	679218
Došlo	30. X. 96
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
Příl.	

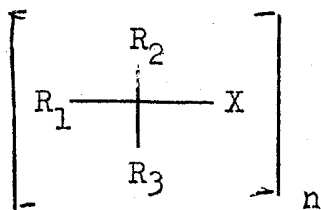
Kationické katalyzátory a způsob jejich použití

Oblast techniky

Vynález je částečně pokračováním USSN 08/234 782 z 28.04.1994 a týká se způsobu kationtového polymerování olefinů za užití katalyzátorů, obsahujících kation a kompatibilní ne-koordinační anion. Dále se vynález týká použití komplexů s obsahem kompatibilního ne-koordinačního aniontu k iniciování kationtové polymerace.

Dosavadní stav techniky

Kationtové polymerování olefinů se obvykle provádí za přítomnosti katalytické soustavy, obsahující některou z Lewis-ových kyselin, molekulu terc.alkyl-iniciátoru obsahující halogen, esterovou, etherovou, kyselou nebo alkoholickou skupinu a případně molekulu ve funkci donoru elektronu, jako je ethylester kyseliny octové. Přesná kombinace složek se pocho-
pitelně mění se zřetelem k použité soustavě. terc.-Alkyl-ini-
ciátor, použitý přitom, slouží k oživení či neoživení karbo-
kationtových katalyzátorů a obvykle odpovídá obecnému vzorci



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají různé alkylové nebo aromatické sku-
piny či jejich kombinace, n znamená počet molekul iniciátoru
a X znamená funkční skupinu, na které provede Lewis-ova kyse-
lina změnu s tím, že zde vyvolá vznik karbokationtového iniciač-
ního místa. Takovou skupinou je typicky halogen, dále skupina
esterové, etherová, alkoholická nebo kyselá, to v závislosti na
použití Lewis-ově kyselině.

Jedna nebo dvě skupiny na iniciátoru mají snahu řídit reakci k lineárním polymerům, zatím co tři nebo i více se mohou projevit vznikem větvených polymerů.

Katalytické soustavy na základě halogenů a/nebo Lewis-ových kyselin s obsahem alkylových skupin, jako je tomu v případě chloridu boritého nebo chloridu titaničitého používají různé kombinace výše uvedených složek s tím, že se obvykle vyznačují podobnými procesními charakteristikami. Pro oživení polymerační soustavy musí koncentrace Lewis-ovy kyseliny převyšovat koncentraci iniciačních míst šestnáctkrát až čtyřicetkrát aby se dosáhlo 100%ní konverze během 30 minut (na podkladě polymeračního stupně = 890) za teploty od -75 do -80°C .

Přidávané oživovací soustavy dle Amer.pat.spisů 4 929 683 a 4 910 321 popisují použití Lewis-ových kyselin v kombinaci s organickými kyselinami, organickými estery či ethery za vzniku kationtových polymeračních iniciátorů, přičemž rovněž vzniká aniontový komplex, o kterém se říká, že nenapomáhá ani nezpůsobuje eliminování protonu.

Při neoživených polymeracích vznikají pouze polyisobutyleny s vysokými mol.hmotnostmi za nízkých teplot (-60 až -100°C) a za koncentrací katalyzátoru, převyšujících jednu molekulu katalyzátoru na molekulu iniciátoru. Z hlediska použitelnosti jsou tyto katalyzátory často omezeny na použití v úzkém teplotním rozmezí a v závislosti na koncentračních profilech. Vylepšený katalyzátor by mohl být použit stechiometricky spíše než v nadbytku, aby se takto docílil vznik dostatečného počtu iniciačních míst v širokém teplotním rozmezí, aniž by to jakkoli ovlivňovalo jeho použitelnost a vhodnost.

Na dalším úseku katalyzátorů byla nyní popsána nová skupina katalyzátorů používajících kompatibilní nekoordinující anion v kombinaci s cyklopentadienylovým derivátem prechodného kovu (tyto látky jsou označovány také jako metaloceny). Popis viz EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004 a Amer.pat.spis 5 198 401 jakož i WO-A-92/00333. Popisuje se zde výhodný postup přípravy, kdy se protonují metaloceny (biscyklopentadienylové a monocyklo-

pentadienylové sloučeniny přechodných kovů) nejprve předběžnou aniontovou sloučeninou a to tak, že se odtrhne z přechodného kovu alkylová nebo hydridová skupina, takže se pak stane kationtově a nábojově vyrovnanou látkou pro ne-koordinující anion.

Použití ionizujících sloučenin, neobsahujících aktivní proton je rovněž známo, viz EP-A-O 426637 a EP-A-O 573 403. Další způsob přípravy iontových katalyzátorů popisuje EP-A-O 520 732. Iontové katalyzátory pro adiční polymerace lze také připravit oxidací kovových center sloučenin přechodných kovů působením aniontové předběžné sloučeniny, obsahující kovové oxidující skupiny vedle aniontových skupin, viz EP-A-O 495 375.

Iontové katalyzátory s obsahem metallocenových kationtů a ne-koordinujících aniontů jsou popsány v WO 91/09882, WO 94/03506 a v související Americké přihlášce 08/248 284 z 03.08.1994. Amer.pat.spis 5 066 741 popisuje přípravu syndiotaktického polystyrenu nebo poly(vinyl-aromátů) za použití nekoordinujících aniontů v kombinaci s cyklopentadienylovými deriváty přechodných kovů za podmínek koordinační katalyzy. Amer.pat.spisy 5 196 490 a 4 808 680 popisují podobné přípravy za použití Alumoxanu. Uvedené katalyzátorové systémy se používají za teploty 70°C jak v prostředí nepolárních rozpouštědel, tak i přímo ve hmotě.

Jordan popisuje v J.Amer.chem.Soc. 108, 1718-1719 (1986), že tetrafenylbor tvoří stálé komplexy s dimethylcyklopentadienylzirkonem, neomezovanými Lewis-ovými bázemi, jako je 4,4'-dimethyl-bipyridin a 4-(dimethylamino)-pyridin v prostředí methyلكyanidu a uvádí rovněž, že tetrafenylbor je stálý v roztoku tetrahydrofuranu.

Na jiném úseku je popsána příprava triisopropylkřemíku v Chem.and Eng.News z 8.11.1993 a v Science 262, 402 (1993).

Je žádoucí příprava nových katalytických soustav s použitím kompatibilních nekoordinujících aniontů v polárních nebo nepolárních rozpouštědlech tak, aby bylo možno polymerovat olefiny dosud polymerovatelné pouze polymerovatelnými kationtovými katalyzátory, jakož i polymerovat typické monomery koordinační katalytou, s výhodou skoro současně.

Podstata vynálezu

Vynález se týká částečně objevu, že nekoordinující anion s některými kationty tvoří kationtový polymerační katalytický systém. Dále pak se tento vynález týká objevu, že volba monomeru a/nebo teploty a/nebo rozpouštědla může určit reakční mechanismus (koordinační versus kationtový) pro katalytické systémy, obsahující cyklopentadienylový derivát přechodného kovu a kompatibilní nekoordinující anion.

Takže ve shodě s tímto vynálezem se popisuje kationtový polymerační katalyzátorový systém, způsob kationtové polymerace za použití katalytického systému, který obsahuje kompatibilní nekoordinující anion. Další předmět tohoto vynálezu se týká některých nových katalytických systémů pro kationtovou polymeraci a způsobu použití těchto katalyzátorů, resp. katalytických systémů pro polymerování kationtově polymerovatelných olefinů. Zvláště pozoruhodným rysem je polymerování jak koordinačním mechanismem, tak i kationtových mechanismem v témže reaktoru a asi ve stejném čase.

Pokud se vyzobrazení týká, tak

Vyobr.1 je ^1H -NMR-spektrum frakce C z příkladu 158-3

Vyobr.2 je ^1H -NMR-spektrum frakce 4 z příkladů 158-3 +
158-1

Tento vynález se tedy týká způsobu kationtové polymerace za využití katalyzátorové kompozice, obsahující reaktivní kation a kompatibilní nekoordinující anion. Katalyzátorový přípravek tedy obsahuje spolu s kompatibilním nekoordinujícím aniontem reaktivní kation. Tím je jakýkoli kation, který může reagovat s olefinem za vzniku karbokationtového polymeračního místa.

Výrazem "kompatibilní nekoordinující anion, také NCA" je míněn anion, který se nekoordinuje na kation nebo je jen slabě koordinován na kation, takže zůstává stále dostatečně labilní, aby byl nahrazen olefinickým monomerem. Dále pak uvedený výraz znamená specificky anion, který - pokud plní úlohu stabilizujícího aniontu v katalytickém systému podle tohoto vynálezu

nepřenáší ireverzibilně anion v katalytickém systému, lépe substituentu či jeho fragmentu na kation, takže by tak vznikl neutrální vedlejší produkt nebo jiná neutrální sloučenina. Kompatibilními nekoordinujícími anionty jsou takové anionty, které nejsou degradovány do stupně neutrakity, rozkládaly se původně vzniklý komplex. Jako výhodné příklady takových kompatibilních nekoordinujících aniontů lze uvést:

alkyltris-(pentafluorfenyl)-bor,

tetraperfluorfenylbor,

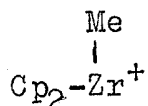
tetraperfluorfenylhliník,

dále karbonáty, halogenované karbonáty a pod.

Takže použití výrazu nekoordinující kompatibilní anion znamená použití některého z právě uvedených nebo jiných takových.

Takový katalytický systém se může použít - kromě jiných oborů - pro kationtovou polymeraci olefinů, zvláště tradičně již kationtově polymerovatelných olefinů, zvláště geminálně disubstituovaných olefinů. Některé z těchto katalytických systémů - tedy třeba metalloceny - se mohou použít k polymerování jak kationtově polymerovatelných monomerů, tak i typicky koordinačně polymerovatelných monomerů ~~skoro~~ ve stejné době v témže reaktoru nebo při témže postupu.

Pro usnadnění popisu znamená dále uvedený vzorec některou z katalyzátorových složek v "iontovém" stavu. Každý obeznámený na tomto úseku si dovede představit, že četné z těchto složek stále nejsou v zakresleném stavu a vznikají ze stabilní neutrální formy. Například

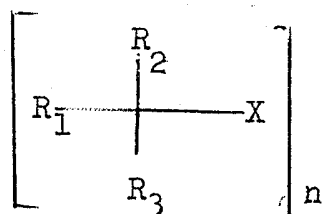


kde Cp znamená cyklopentadienylový zbytek neexistuje v tomto stavu jako takový, spíše vzniká reakcí Cp_2ZrMe_2 s jinou látkou, jež odštěpí methylovou skupinu. Tento způsob uvádění složek v "iontovém stavu" se používá pouze pro účely popisu a není jakkoli omezující a zavazující.

S ohledem na popis neutrálních, stálých forem jakož i syntesu cyklopentadienylových derivátů přechodných kovů i kompatibilních nekoordinujících aniontů se odkazuje na Evr. pat.přihl. 129 368, zveřejněnou 27.12.1984, Amer.pat.spis 5 055 438, WO-A-92/00333, Evr.pat.přihl. 551 277, zveřejněnou 07, 1993, dále Evr.pat.přihl. 520 732, zveřejněnou 30.12.1992, Amer.pat.spisy 5 017 714, 5 198 401, 5 153 157, Evr.pat.přihlášky 277 003 a 277 004 zveřejněné 05.08.1992 a Evr.pat.přihlášky 0 426 637m 0 573 403m 0 520 732 a 0 495 375.

Se zřetelem na popis sloučeniny, schopné produkovat in situ iontový species, viz Evr.pat.přihl. 0 500 944 a 0 570 982, které popisují právě postup in situ reakcí alkylhláňíkových sloučenin s dihalogenovanými metaloceny před přidáním nebo za přidání aktivující aniontové sloučeniny.

S přihlédnutím k neutrální stabilní formě substituovaných karbokationtů a jejich přípravu se odkazuje na Amer.pat.spisy 4 910 321, 4 929 683 a Evr.pat.přihl. 341 012. Obecně řečeno lze neutrální stabilní formu vyjádřit vzorcem



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají velký výběr substituovaných či nesubstituovaných alkylových či aromatických skupin, nebo i jejich kombinací, n znamená počet iniciátorových molekul a zpravidla je vyšší než 1 nebo rovno 1, což je výhodné, ale výhodněji se pohybuje v rozmezí 1 až 30 a X znamená funkční skupinu, na které provede Lesiw-ova kyselina změnu za vzniku karbokationtového iniciačního místa. Takovou skupinou je typicky halogen, ester, ether, alkohol nebo kyselá skupina, to v závislosti na použité Lewis-ově kyselině.

Se zřetelem na popis stálých forem substituovaných sloučenin křemíku a syntesu takových látek, viz Cotton F.A., Wilkinson G, Advanced Inorganic Chemistry, J.Wiley and Sons, N.Y., 1980. Podobně se zřetelem na sálé formy kationtových derivátů

cínu, germania a olova a odpovídající synthesy viz Dictionary of Organometallic Compounds, Chapman and Hall, N.Y., 1984.

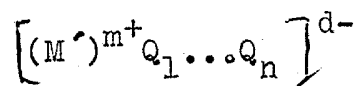
Obečný popis katalytických systémů:

Katalytické systémy podle tohoto vynálezu obsahují obvykle dvě složky a to reaktivní kation a kompatibilní nekoordinující anion.

Nekoordinující anion:

Výhodnou skupinu těchto látek tvoří chemicky stálé, nenukleofilně substituované aniontové komplexy. V tomto případě se může použít se může použít jako kompatibilní nekoordinující anion kterákoli kovová nebo metaloidní složka schopná tvořit aniontový komplex, který je rezistentní proti ireverzibilnímu přenosu substituenta nebo fragmentu na kation, aby se tím neutralizoval za vzniku neutrální molekuly. Navíc se může použít jakýkoli kov nebo metaloid schopný tvorby komplexu, který je stálý ve vodě, nebo může být obsažen v kompozici, obsahující anion. Mezi hodící se kovy patří - ale výčet tím není jakkoli omezen - hliník, zlato, platina apod. Mezi vhodné metaloidy - rovněž bez omezení - patří bor, fosfor, křemík a podobné prvky. Sloučeniny, obsahující aniony, zahrnující koordinační komplexy s obsahem jednoho atomu kovu nebo metaloidu, jsou rovněž známy a četné, zvláště pak látky obsahující atom boru v aniontové části, jsou dostupné obchodně. Právě z tohoto důvodu jsou soli, obsahující aniony se zahrnutím koordinačních komplexů s jedním atomem boru jsou výhodné.

Obecně lze říci, že kompatibilní nekoordinující anionty lze vyjádřit dále uvedeným obecným vzorcem



kde M' znamená kov nebo metaloid,

Q_1 až Q_n znamenají vzájemně nezávisle můstkové nebo nepřemostěné hydridové radikály, dialkylamidové zbytky, alkoxidy nebo aryl-oxidové zbytky, hydrokarbylové nebo substituované hydrokarbylo-

vé zbytky, halokarbylové nebo substituované halokarbylové zbytky a hydrokarbyl- a halogenkarbyl-substituované organokovové zbytky, přičemž kterýkoli z nich, nikoli však více než jeden ze zbytků Q_1 až Q_n může znamenat halogenidový zbytek,

m znamená celé kladné číslo, odpovídající formálně náboji M
 n znamená celkový počet ligandů Q , a
 d znamená číslo větší než 1 nebo rovné 1.

Pokládá se za samozřejmé, že výše uvedené anionty, nahoře i dole, jsou vyváženy kladně nabitými částicemi, které se odstraňují dříve než anion může reagovat s reaktivním kationtem.

Při výhodném provedení znamená M' bor, $n = 4$, Q_1 a Q_2 jsou totožné či různé aromatické či aromaticky substituované uhlovodíkové zbytky obsahující od asi 6 do asi 20 uhlíkových atomů a mohou být na sebe vázány stabilní můstkovou vazbou, a

Q_3 a Q_4 znamenají vzájemně nezávisle hydridový zbytek, uhlovodíkový či substituovaný uhlovodíkový zbytek, halogenkarbylový nebo substituovaný halogenkarbylový zbytek, hydrokarbylově nebo halogenkarbylově substituovaný organokovový zbytek, disubstituovaný pniktogenní radikál, substituovaný chalkogenový radikál či radikály, halogenidové zbytky, to za omezení, že Q_3 a Q_4 neznamenají současně halogenid.

Jako příklady, ale bez jakéhokoli omezení, použitelných sloučenin boru ve funkci kompatibilního nekoordinujícího aniontu lze uvést: čtyřvazné sloučeniny boru, jako je tetra(fenyl)bor, tetra(p-tolyl)bor, tetra(o-tolyl)bor, tetra(pentafluorfenyl)bor, tetra(o,p-dimethylfenyl)bor, tetra(m,m-dimethylfenyl)-bor, tetra(o,p-dimethylfenyl)bor, (p-trifluormethylfenyl)bor apod.

Při zvláště výhodném provedení znamená m bor, $n = 4$, Q_1 , Q_2 a Q_3 znamenají vždy skupinu C_6F_5 a Q_4 má výše uvedené významy. Jako dokládající, nikoli však omezující příklady výhodných kompatibilních nekoordinujících aniontů lze uvést ty které obsahují trifenylmethylboroniové soli, kde Q znamená jednoduchou uhlovodíkovou skupinu, jako je metylová, butylová, vyklohexylová nebo fenylová, kde Q znamená polymerní uhlovodíkový zbytek nedefinované délky, jako je polystyren, polyisopren nebo poly-p-met-

mylstyren.

Jinou výhodnou skupinu kompatibilních nekoordinujících aniontů představují látky, kde tato funkční skupina obsahuje větší počet atomů boru, počítaje v to borany a karborany.

Jako příklady, nikoli však jakkoli omezující, lze v tomto směru uvést:

karborany, jako je dodekakarborat, dekachlordekarorat, dodekachlordodekaborat, 1-karbadekaborat, 1-trimethylsilyl-1-karbadekaborat.

Dále lze uvést borany a karborany ve formě komplexů a solí doranových a karboranových aniontů, jako jsou dekaboran(14), 7,8-dikarbadekaboran(13), 2,7-dikarbundekaboran(13), undekahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dikarbundekaboran, 6-karb₆dekaborat(17), 7-karbundekaborat, 7,8-dikarbundekaborat a

boran-kovové anionty, jako jsou bis-(nonahydrido-1,3-dikarbanonaborato)-kobaltat (s trojmocným kobaltem), bis-(undekahydrido-7,8-dikarbaundekaborato)-ferrat (s trojmocným železem), bis-(undekahydrido-7,8-dikarbundekaborato)-kobaltat (s trojmocným kobaltem), bis-(undekahydrido-7,8-dikarbaunaborato)-niklát (s trojmocným niklem), bis-(nonahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dikarbundekaborato)-ferrat (s trojmocným železem), bis-(tribrom-oktahydrido-7,8-dikarbundekaborato)-kobaltat (s trojmocným kobaltem), bis-(undekahydridodikarbododekaborato)-kobaltat (s trojmocným kobaltem) a bis-(undekahydrido-7-karbundekaborato)-kobaltat (s trojmocným kobaltem).

Za nejvýhodnější kompozice s kompatibilním nekoordinujícím aniontem pro přípravu katalyzátorových systémů k použití při tomto postupu je pokládat ty, které obsahují tris-perfluorfenylbor, tetra(pentafluorfenyl)-bor ve funkci aniontu a/nebo dvě či více tripentafluorfenylboronových aniontových skupin kovalentně vázaných a středový atomový molekulový nebo polymerní komplex či částici.

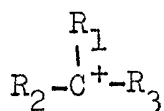
Kationtová složka:

Při četných výhodných provedeních podle tohoto vynálezu se kombinuje kompatibilní nekoordinující anion s jedním či více reaktivními kationty, zvolených z různých skupin kationtů

či zdrojů kationtů.

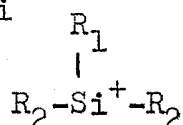
Jako výhodné skupiny lze uvést:

- (A) komplexy cyklopentadienylderivátů přechodných kovů a jejich deriváty,
- (B) substituované karbokationty, zvláště ty, které odpovídají obecnému vzorci



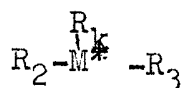
kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vodík, alkylové, arylové, aralkylové skupiny nebo jejich odpovídající deriváty, s výhodou totiž alkylovou skupinu s jedním až třiceti atomy uhlíku, skupiny arylové nebo aralkylové či jejich deriváty, to za omezení, že v kterékoli době pouze jeden z obecných symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík,

- (C) substituované silyliové sloučeniny, odpovídající obecnému vzorci



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vodík, alkylové, arylové nebo aralkylové skupiny či jejich deriváty, s výhodou pak alkylové skupiny s jedním až třiceti atomy uhlíku, arylové, aralkylové skupiny či jejich deriváty, to za omezení, že v kterékoli době pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík,

- (D) sloučeniny schopné odštěpit proton, jak je to dále ještě popsáno,
- (E) kationtové sloučeniny germania, cínu nebo olova, odpovídající obecnému vzorci



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vodík, alkylovou, arylovou či aralkylovou skupinu či odpovídající derivát, s výhodou alkylovou skupinu s jedním až třiceti atomy

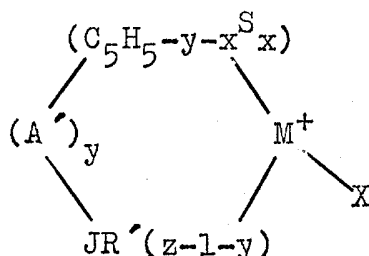
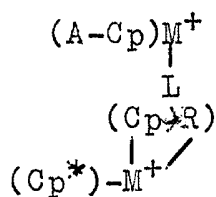
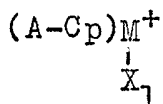
nebo skupiny arylové či aralkylové či jejich deriváty, M^+ znamená germanium, cín nebo olovo, to za omezení, že z obecných symbolů R_1 , R_2 a R_3 může být pouze jediný vodík.

Z tohoto odstavce

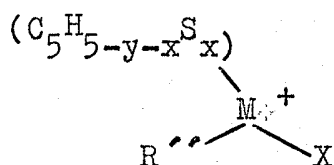
(A) Cyklopentadienylové deriváty kovů

Jako výhodné cyklopentadienylové deriváty kovů lze uvést sloučeniny, charakterizované jako mono-, bis- nebo tris-cyklopentadienylové derivátů kovů, tedy přechodných, 4, 5 nebo 6 skupiny a mezi výhodné látky patří mono-cyklopentadienyl- nebo bis-cyklopentadienylové deriváty přechodných kovů 4. skupiny, zvláště pak zirkonu, titanu a/nebo hafnia.

Výhodné cyklopentadienylové deriváty lze potom kombinovat s nekoordinujícími anionty ve smyslu dále uvedeného vzorce



a



kde Cp znamená vždy cyklopentadienylovou skupinu, s tím, že (A-Cp) znamená buď (Cp)(Cp*) nebo Cp-A'-Cp*
 Cp a Cp* znamenají tytéž nebo lišící se cyklopentadienylové kruhy, substituované až pětkrát substituujícími skupinami S, případně bez takové substituce, přičemž každá skupina S znamená skupinu hydrokarbylovou, případně substituovanou, halokarbylovou, případně substituovanou, hydrokarbyl-substituovanou organokovovou, halogenkarbylovou substituovanou organokovovou skupinu, disubstituovaný bor, disubstituovaný pniktogen, substituovaný chalkogen nebo halogen, nebo Cp a Cp* znamenají cyklopentadienylové skupiny, ve kterých kterékoli dvě sousedící skupiny S jsou spojeny dohromady za vzniku čtyř- až dvacetičlenného kruhového systému za vzniku nasyceného nebo nenasyceného polycyklického cyklopentadienylového ligandu,

R znamená substituent na jednom z cyklopentadienylových kruhů, který je rovněž vázán na atom kovu,

A' znamená můstkovou skupinu, omezující rotaci kruhů Cp a Cp* nebo skupin (C₅H_{5-y-x}S_x) a JR'(x-1-y),

M znamená přechodný kov 4., 5., nebo 6. skupiny,

y znamená nulu nebo 1,

(C₅H_{5-y-x}S_x) znamená cyklopentadienylový kruh s případnou substitucí až do pěti skupin S,

x znamená nulu nebo celé kladné číslo až do 5, odpovídající stupni substituce,

JR'(x-1-y) je heteroatomový ligand, kde J^{znamená} prvek skupiny 5/I s koordinačním číslem 3 nebo prvek skupiny 6/I s koordinačním číslem 2, s výhodou pak dusík, fosfor, kyslík nebo síru,

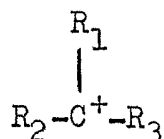
X a X₁ znamenají vzájemně nezávisle zbytek hydridový, hydrokarbylový, substituovaný hydrokarbylový, halokarbylový, substituovaný halokarbylový nebo hydrokarbylově či halogenkarbylově substituovaný organometaloidní radikál, substituovaný pniktogenní radikál nebo některý z substituovaných chalkogenních radikálů, a

L znamená olefin, diolefin nebo arin ve formě vazby nebo neutrální Lewis-ovu bázi.

Další cyklopentadienylové skupiny, použitelné podle tohoto vynálezu, jsou popsány v Amer.pat.přihl. 133 480, v Evr.pat.přihl. 551 277 a Amer.pat.spisech 5 055 438, 5 278 119, 5 198 401 a 5 096 867, na které se zde se zřetelem na úplnost odkazuje.

B. Substituované karbokationty

Jiným zdrojem a výhodným kationtů jsou substituované karbokationty, přičemž výhodné příklady odpovídají obecnému vzorci

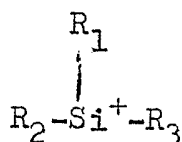


kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, přímou, větvenou nebo cyklickou aromatickou nebo alifatickou skupinu, s výhodou pak alifatickou skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku nebo aromatickou skupinu až do dvaceti atomů uhlíku, to za omezení, že pouze jeden z uvedených symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík. Při výhodném provedení neznámá ani jeden z uvedených symbolů vodík. Za výhodné aromatické skupiny nutno pokládat fenylovou, tolylovou, xylylovou, bifenylovou apod. Výhodné alifatické skupiny zahrnují methylovou, ethylovou, propylovou, butylovou, pentylovou, hexylovou, oktylovou, nonylovou, decylovou, dodecylovou, 3-methylpentylovou, 3,5,5-trimethylhexylovou apod. Při zvláště výhodném provedení, pokud R_1 , R_2 a R_3 znamenají fenylové skupiny, podporuje přidání alifatického nebo aromatického alkoholu velmi výrazně polymerování isobutylenu. Tyto kationty se mohou odvozovat od látek, jako je sloučení na vzorce $(C_6H_5)_3CB(pfp)_4$.

C. Substituované silyliové kationty

Podle dalšího výhodného provedení se kombinují s kompatibilními nekoordinujícími anionty se zřetelem na polymerování monomerů substituované silyliové sloučeniny, s výhodou trisubstituované silyliové sloučeniny. Výhodné silyliové kationty

odpovídají obecnému vzorci



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, lineární, aromatickou nebo alifatickou skupinu, to za omezení, že pouze jeden z obecných symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík, s výhodou pak žádný z nich. Z výhodných aromatických skupin možno jmenovat fenylovou, tolylovou, xylylovou, bifenylovou apod. Z výhodných alifatických skupin je to methylová, ethylová, propylová, butylová, pentylová, hexylová, oktylová, nonylová, decylová, dodecylová, 3-methylpentylová, 3,5,5-trimethylhexylová apod. Při zvláště výhodném provedení znamenají R_1 , R_2 a R_3 alifatickou skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo aromatickou až do dvaceti atomů uhlíku, přičemž za výhodné lze označit alifatické skupiny, zvláště s jedním až osmi atomy uhlíku. Z výhodných příkladů možno uvést skupiny trimethylsilylovou, triethylsilylovou, benzyldimethylsilylovou apod. Tyto kationty se připravují záměnou hydridové skupiny ve sloučeniny vzorce $R_1R_2R_3Si-H$ působením kompatibilního nekoordinujícího aniontu, jako je látka vzorce $(C_6H_5)_3C^+B(pfp)_4^-$ za vzniku sloučeniny, jako je $R_1R_2R_3SiB(pfp)_4$ a ve vhodném rozpouštědle se získá takto kation.

D. Látky schopné uvolnit proton

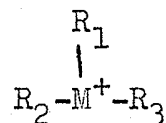
Čtvrtým zdrojem kationtů je jakákoli sloučenina, ze které se uvolní proton při kombinaci s nekoordinujícím aniontem nebo kompozicí, obsahující takový anion. Protony se mohou uvolňovat při reakci stabilní karbokationtové soli, obsahující nekoordinující nenukleofilní anion s vodou, alkoholem nebo fenolem za vzniku protonu a odpovídajícího vedlejšího produktu (buď v případě alkoholu nebo fenolu a alkoholu v případě vody. Takové reakce mohou být výhodnější tehdy, když reakce karbokationtové soli je rychlejší s protonovanou přísadou ve srovnání s její reak-

cí s olefinem. mezi další reakční složky, uvolňující protony, patří thioly, karboxylávé kyseliny a podobné látky. Podobné chemické postupy lze provést za použití katalyzátorů silyliového typu. Při jiném postupu, kdy jsou žádoucí jako produkt polymery s nízkou mol.hmotností, se může přidat alifatický nebo aromatický alkohol, inhibující polymerování.

Jiný způsob uvolňování protonů záleží v kombinování kovových kationtů prvků 1. nebo 2.skupiny, s výhodou lithia, s vodou, s výhodou v prostředí vlhkého aprotického organického rozpouštědla, to za přítomnosti Lewis-ovy báze, jež nevádí při polymerování, aniž ji ruší. Jako vlhké rozpouštědlo se rozumí rozpouštědlo typu uhlovodíku, částečně nebo zcela nasycené vodou. Bylo pozorováno, že je-li zde přítomná Lewis-ova báze spolu s kationtem kovu 1. či 2.skupiny spolu s vodou a isobutylenem, dojde ke vzniku a uvolnění protonu. Při výhodném provedení nekoordinující anion je rovněž ve "vlhkém" rozpouštědle, takže se generuje aktivní katalyzátor, je-li přidán kation kovu 1. nebo 2.skupiny.

E. Germanium, cín a olovo.

Jiným výhodným zdrojem kationtů jsou substituované kationty germania, cínu a olova s tím, že výhodné příklady odpovídají obecnému vzorci



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, lineární, větvenou nebo cyklickou aromatickou nebo alifatickou skupinu, s výhodou alifatickou skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku nebo aromatickou až do dvaceti atomů uhlíku, to za omezení, že pouze jeden z obecných symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík, a M znamená germanium, cín nebo olovo. Při výhodném provedení z uvedených obecných symbolů neznámá vodík žádný. Z výhodných aromatických skupin možno jmenovat fenylovou, tolylovou, xylozovou, bifenylovou apod. Z alifatických pak methylovou, ethylovou,

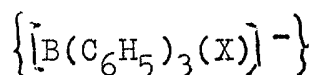
propylovou, butylovou, pentylovou, hexylovou, oktylovou, nonylovou, decylovou, dodecylovou, 3-methylpentylovou, 3,5,5-trimethylhexylovou apod. Tyto kationty lze připravit výměnou hydridové skupiny sloučeniny $R_1R_2R_3M-H$ s karbocyklickým^m nekoordinujícím aniontem, jako je látka vzorce $(C_6H_5)_3C^+B(pfp)_4^-$.

Aktivní katalytický systém

A) Cyklopentadienylové deriváty přechodných kovů

Kationty cyklopentadienylových derivátů přechodných kovů, označované též $CpTm^+$ se mohou kombinovat s aktivním katalyzátorem nejméně dvěma postupy. Prvým záleží v kombinování sloučeniny, obsahující výše uvedený kation $CpTm^+$ se druhou sloučeninou, obsahující kompatibilní nekoordinující anion s tím, že reakcí vzniká vedlejší produkt a aktivní kation/anion kompatibilní nekoordinující pár. Podobně sloučenina typu $CpTm^+$ se může přímo použít a tvoří pak s kompatibilním nekoordinujícím aniontem aktivní katalytický systém. Kompatibilní nekoordinující anion se typicky kombinuje s kationtovým zdrojem v poměru 1 : 1, ale pro postup podle tohoto vynálezu vyhovují poměry od 1 do 100, míněno poměr $CpTm^+$ k kompatibilnímu nekoordinujícímu aniontu.

Aktivní kationtové katalyzátory se mohou připravit reakcí sloučeniny přechodného kovu s některou z Lewis-ových kyselin a následnou reakcí s hydrolyzovatelným ligandem (X) sloučeniny přechodného kovu se tvoří anion, jako je látka vzorce



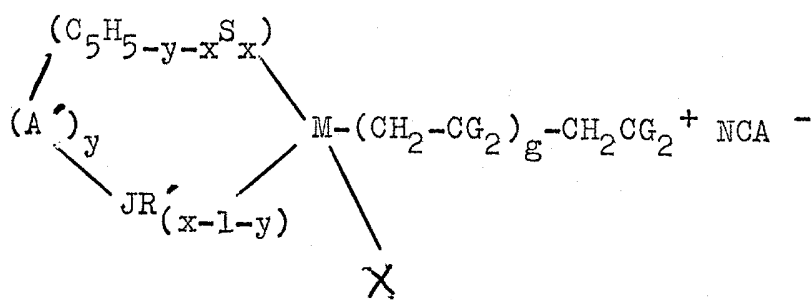
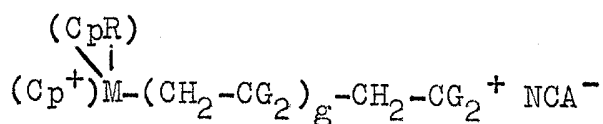
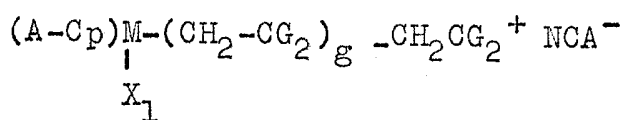
jež stabilizuje látku typu kationtového derivátu přechodného kovu, jak vznikla reakcí.

Novými katalyzátorovými systémy podle tohoto vynálezu jsou ty, kde kationtem je substituovaný uhlíkatý kation, proton, substituovaný germaniový kation, substituovaný zinečnatý kation nebo substituovaný kation, odvozený od olova. Výhodným protiiontem je $B(pfp)_3R^-$ nebo $B(pfp)_4^-$.

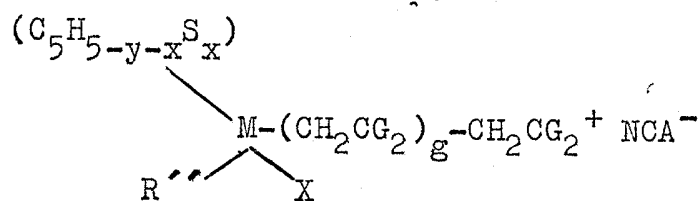
připravuje

Podle výhodného postupu se kompatibilní nekoordinující anion v rozpouštědle jako látka, obsahující jak anion, tak i kation ve formě aktivního katalytického systému.

Novým rysem tohoto vynálezu je aktivní karbokationtový katalytický komplex, který se tvoří a lze ho vyjádřit následujícími vzorci



a



kde G znamená vzájemně nezávisle vodík nebo aromatickou či alifatickou skupinu, s vhodou alifatickou s jedním až sto uhlíky, a g znamená číslo, odpovídající počtu monomerních jednotek, včleněných do narůstajícího polymerního řetězce s tím, že g je číslo rovné 1, případně vyšší, s výhodou 1 až asi 150.000 NCA^- je jakýkoli kompatibilní nekoordinující anion, jak to bylo popsáno zde výše. Všechny jiné obecné symboly byly zde již uvedeny.

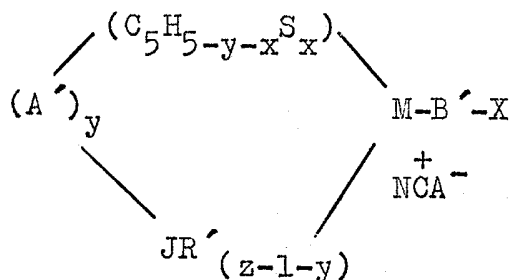
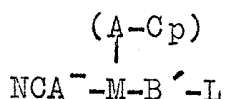
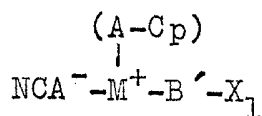
Zvláště výhodným novým rysem tohoto vynálezu je aktivní katalyzátorová kompozice, polymerující mechanismem jak kationtovým, tak i koordinačním. Bylo zjištěno, že v polymeračním prostředí, obsahujícím jak koordinační, tak i kationtový monomer, jak jsou definovány výše, že jsou-li monomery přidávány postupně a nikoli současně v téže době, pak část aktivního katalyzátoru působí jako kationtový katalyzátor a polymeruje kationtový monomer, další část tohoto katalyzátoru působí jako koordinační katalyzátor a polymeruje koordinační monomer, a v některých případech třetí část katalyzátoru polymeruje jak kationtový monomer, tak i současně koordinační monomer za vzniku kopolymerů, s výhodou blokových. A protože vznikají takto blokové kopolymer, projeví se zde funkčně meziproductový katalyzátor, který polymeruje strukturu pouze kationtovým mechanismem a další, který polymeruje pouze koordinačním mechanismem. Bylo také zjištěno, že katalytické systémy kompatibilních nekoordinujících katalyzátorů na pokladě cyklopentadienylových derivátů lze usměrnit tak, že polymerují zvoleným mechanismem, to jest kationtově nebo koordinačně tím, že se kombinují s kationtovým monomerním za nižších teplot v polárním rozpouštědle nebo s koordinačním monomerním za vyšších teplot v polárním či nepolárním rozpouštědle. Rovněž bylo zjištěno, že přidá-li se současně do polymeračního pásma koordinační monomer a kationtově polymerovatelný monomer, polymeruje se selektivně koordinační monomer dříve než kationtově polymerovatelný monomer.

Když se však tyto monomery přidávají postupně a to i v malém časovém odstupu, dojde k polymerování obou monomerů přítomnou katalytickou soustavou.

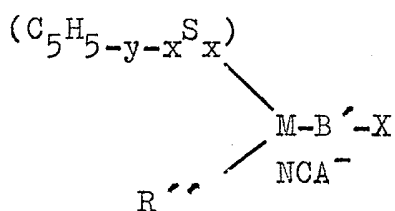
Takže postup dle tohoto vynálezu je spojen s výhodou, že lze pořídit vzájemné směsi polymerů. Tak například lze začít polymerováním typicky kationtově polymerovatelného monomeru, jako je isobutylen, a to v polárním rozpouštědle za teploty pod 0°C za použití cyklopentadienylového derivátu přechodného kovu 4. skupiny a nekoordinujícího amiontu, načež se přidá typicky koordinační monomer, jako je ethylen, polymerační teplota se zvýší na 20°C

a získají se tak vnitřní jemné směsi polymerů z kationtově polymerovatelného monomeru a koordinačního monomeru, jako jsou třeba směsi polyisobutylenu a polyethylenu.

Podle jiného rysu tohoto vynálezu jsou popisovány aktivní katalyzátorové kompozice ve smyslu dále uvedených vzorců



a



kde B' znamená polymer z jednoho či více monomerů ze skupiny, kterou tvoří isoolefiny se čtyřmi až dvacetičtyřmi atomy uhlíku, jako jsou isobutylem, isopren, isohepten, isohexen, isookten, isodecen a isododecen, olefiny s α -heteroatomem, jako je vinyl-ether či vinylkarbazol, α -alkylstyreny, jako je α -methylstyren, halogenované styreny, jako jsou chlorstyreny apod., a NCA^{-} znamená kterýkoli z kompatibilních koordinačních aniontů, jak jsou uvedeny výše. Ostatní obecné symboly mají zde již dříve uve-

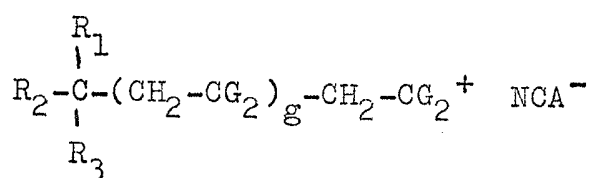
dené významy.

B. Substituované karbokationty a silyliové sloučeniny

Trisubstituované karbokationty a silyliové kationty lze připravovat před jejich použitím při polymerování nebo in situ. Prvým postupem a izolování kationtu nebo stabilní kationtové soli se dá provést reakcí alkalického kovu nebo kovu žíravých zemin nekordinujícího aniontu s odpovídajícím halogenem potenciálního karbokationtu či silyliové sloučeniny za použití jinak známých postupů. Příprava substituovaných karbokationtů nebo silyliových sloučenin in situ probíhá podobně, jako je tomu v případě stabilních solí, ale uvnitř vlastní reakční nádoby a za požadované polymerační teploty. Výhodou tohoto postupu je to, že se tak mohou připravit karbokationty a silyliové kationty jinak příliš nestálé, než jak tomu bylo by při prvním postupu. Kationty, nebo látky, ze kterých vznikají se typicky použijí v poměru 1 : 1 ke kompatibilnímu nekoordinujícímu aniontu, ale poměr 1 až 100 (míněno C^+ nebo Si^+ ke kompatibilnímu nekoordinujícímu aniontu) je rovněž použitelný při postupu dle tohoto vynálezu.

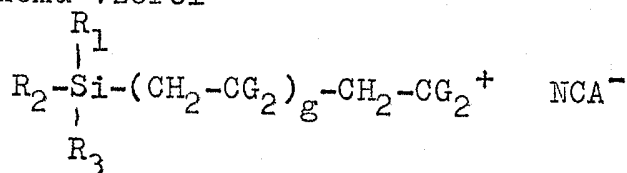
Anion se může spojit s kationtem jakýmkoli způsobem, jak je to odborníkům jasné. Tak například na kompozici, obsahující fragment kompatibilního nekoordinujícího aniontu se působí nejprve tak, že se uvolní anion za přítomnosti reaktivního kationtu nebo zdroje reaktivního kationtu, to znamená že se anion aktivuje. Podobně je možno aktivovat kompatibilní koordinující anion bez přítomnosti reaktivního kationtu nebo jeho zdroje, který se pak přidává dodatečně. Podle výhodného provedení se spojí kompozice, obsahující anion a kompozice, obsahující reaktivní kation a nechají se reagovat za vzniku kompatibilního nekoordinujícího aniontu, kationtu a vedlejšího produktu. Podle jiného výhodného provedení se kompatibilní nekoordinující anion vnese do rozpouštědla ve formě sloučeniny, obsahující jak anion, tak i kation za vzniku aktivního katalytického systému.

Novým předmětem tohoto vynálezu je aktivní karbokationtový katalyzátorový komplex, který lze vyznačit vzorcem



Kde každé G vzájemně nezávisle znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou alifatickou s jedním až sto uhlíkových atomů, a g znamená číslo, odpovídající počtu monomerních jednotek vřazených do narůstajícího polymerního řetězce s tím, že g s výhodou znamená číslo větší než 1, s výhodou v rozmezí od 1 do asi 150.000. NCA^- znamená jakokýkoliv nekoordinující anion, jak je popsán zde výše. Další symboly byly zde již dříve přesně definovány.

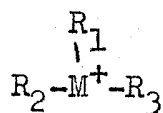
A ještě dalším novým předmětem podle tohoto vynálezu je aktivní karbokationtový katalyzátorový komplex, odpovídající obecnému vzorci



Kde G znamená vzájemně nezávisle vodík či skupinu alifatickou nebo aromatickou, s výhodou alifatickou s jedním až stem atomů uhlíku, a g znamená číslo, odpovídající počtu monomerních jednotek, vřazovaných do narůstajícího polymerního řetězce s tím, že g je s výhodou číslo rovné 1 nebo i větší, s výhodou v rozmezí od 1 do asi 150.000, NCA^- je nekoordinující anion, jak je popisován zde výše. Všechny další obecné symboly byly zde již definovány.

Germanium, cín a olovo

Navíc kationtové kompozice germania, cínu a olova se mohou použít v kombinaci s kompatibilními nekoordinujícími anionty, jak jsou zde výše popisovány. Výhodnými sloučeninami jsou ty, které lze vyjádřit vzorcem



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vodík, skupiny alkylové, arylové či

či aralkylové skupiny nebo jejich deriváty, s výhodou pak alkylové skupiny s jedním až třiceti atomy uhlíku, skupiny arýlové, aralkylové nebo jejich deriváty a M znamená germanium, cín nebo olovo, to za omezení, že pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík. Podle výhodného provedení skupina R má jeden až deset atomů uhlíku, a je to s výhodou skupina methylová, ethylová, propylová nebo butylová. Takové kompozice se mohou kombinovat s kompatibilním nekoordinujícím aniontem v poměrech 1 : 1 až 1 : 100.

Polymerování

Katalytický systém podle tohoto vynálezu může být aktivní tak jak je ze složek spojen, nebo může vyžadovat aktivování před použitím jako polymerační katalyzátor. Tak například cyklopentadienylové deriváty, pokud nejsou ve stavu kationtů, se mohou kombinovat se sloučeninou obsahující kompatibilní nekoordinující anion, který reaguje s cyklopentadienylovým derivátem za vzniku aktivního kationtového katalyzátoru.

Obecně řečeno, aktivní katalyzátor se kombinuje s monomermem za vhodných polymeračních podmínek, jako je tedy roztok či suspenze za teplot pod asi 20°C , s výhodou pod 0°C za známých podmínek kationtové polymerace. Při výhodných provedeních polymerace se může pracovat za teplot pod asi -20°C , výhodněji v teplotním rozmezí od -50 do -20°C , nejvýhodněji za teploty -150°C do -20°C .

Jako typické monomery, které lze polymerovat nebo kopolymerovat, lze uvést jeden či více z olejinů, α -olefinů, styrenových olefinů, halogenovaných styrenových olefinů, geminálně substitovaných olefinů nebo další, kationicky polymerovatelných monomerů, anebo olefinů s α -heteroatomem. Za výhodné olefiny možno označit isobutylen, isopren, butadien, styren a pod. Výhodné α -olefiny zahrnují takové látky se dvěma až třiceti atomy uhlíku, s výhodou v rozmezí 2 až 20 atomů uhlíku. Jako výhodné α -olefiny možno jmenovat ethylen, propylen, buten, penten, hexen, hepten, okten, nonen, decen, dodecen, dodecyldodecen, 3-methylpent-1-en, 3,5,5-trimethylhex-1-en. Výhodně styrenové monomery zahrnují nesubsti-

tuovaný styren, dále alkylované styreny, kde alkylová skupina může obsahovat až do šedesáti atomů uhlíku, s výhodou pak jeden až třicet atomů uhlíku, ještě výhodněji jeden až osm. Jako příklady možno uvést styren, α -methylstyren, p-chlorstyren, p-methylstyren a podobné látky. Mezi výhodné geminálně substituívané olefiny patří isobutylen, 2-methylbuten, isopren a podobné látky. Výhodné olefiny s α -heteroatomem zahrnují alkylvinylethery, dále alkyl-, alkenyl- nebo arylaminy. Jako příklady možno uvést methylvinylether, isobutylvinylether, butylvinylether, vinylkarbazol a podobné sloučeniny.

Mezi zvláště výhodné monomery patří isobutylen, 2-methylbuten, 2-methylpenten, styren, α -methylstyren, p-methylstyren, vinylether, vinylkarbazol nebo jejich kombinace. Zvláště výhodnou monomerní složkou je kombinace isobutylenu a p-methylstyrenu, jinou je pak kombinace isobutylenu a isoprenu.

Podle jiného výhodného provedení lze dieny polymerovat jako monomery nebo komonomery za použití výše popsanych katalyzátorů. Dieny mohou být konjugované nebo nekonjugované, cyklické, větvené či přímé a mohou obsahovat až do sta uhlíkových atomů, výhodněji až do dvaceti. Podle výhodného takového provedení se kopolymeruje isobutylen s isoprenem a případně ještě s diem, s výhodou s butadiem.

V závislosti na volbě monomeru a katalytické složky je možno polymerovat monomer koordinačně nebo kationově. Protože zvolený monomer si zvolí jako cestu pochod s menšími energetickými nároky, lze polymerovat α -olefin koordinačně s kombinací cyklopentadienylového derivátu přechodného kovu a kompatibilního nekoordinovaného aniontu a to i za nízkých teplot, avšak ke kationtové polymeraci dojde za přítomnosti kombinace silyliové sloučeniny a kompatibilního nekoordinovaného aniontu. I když je známo, že styren se typicky polymeruje kationtovým mechanismem, je rovněž známa možnost polymerování koordinačním mechanismem. Takže za stavu, kdy se styren kombinuje s katalytickým systémem cyklopentadienylového derivátu a kompatibilního nekoordinovaného aniontu bude mechanismus polymerování dán typicky teplotou při polymerování. Na příklad

za teploty 0°C či nižší půjde o kationtový mechanismus, za teploty 50°C či výše půjde o mechanismus koordinační. Podle výhodného provedení se použije katalyzátorový systém z cyklopentadienylového derivátu a kompatibilního nekoordinovaného aniontu k polymerování styrenu s dalším odlišným monomerem. Podle dalšího výhodného provedení se katalyzátorový systém cyklopentadienylového derivátu a kompatibilního nekoordinovaného aniontu kombinuje s výhodou pouze ze styrenovými monomery.

Polymerační reakci lze provádět v typickém kationtovém polymeračním reaktoru za podmínek, známých na tomto úseku a za teploty asi 20°C či nižší, s výhodou pod 0°C , výhodněji pod -20°C , nejvýhodněji pod -40° a ještě spíše pod asi -60°C .

Polymerování se provádí typicky v roztoku, v suspenzi nebo v nízkotlakovém reaktoru. Polymerace je obvykle skončena asi za 10 minut, ale může se provádět méně než jednu minutu či déle než hodinu, ovšem i delší polymerační doby spadají do rozsahu tohoto vynálezu.

Podle výhodného provedení se ude popisovaný katalytický systém může použít pro přípravu produktů dle Amer.pat.spisu 5 162 445, na který se zde pro úplnost odkazuje.

Vhodná rozpouštědla zahrnují jak polární tak nepolární látky, jako jsou uhlovodíky, halogenované aromáty, hexany a heptany, halogenované uhlovodíky, zvláště chlorované apod. Jako specifické příklady bez jakéhokoli omezování lze uvést methylcyklohexan, ethylcyklohexan, propylcyklohexan, chlorbenzen, brombenzen, fluorbenzen a jodbenzen, methylchlorid, methylenchlorid, ethylchlor, propylchlorid, butylchlorid, chloroform a podobné látky. Podle výhodného provedení se katalyzátorový systém z cyklopentadienylového derivátu a kompatibilního nekoordinovaného aniontu použije v jediném polárním rozpouštědle či více takových, nebo ve směsi rozpouštědel polárních a nepolárních.

Při typickém polymerování se kation nebo zdroj kationtu, jako jedimethylsilylmonocyklopentadienyl-dimethyltitan spojí v polymeračním reaktoru s monomerem a zdrojem nekoordinujícího aniontu, jako je tris-(pentafluorfenyl)-bor nebo trifenylmethyl-

tetra-(pentafluorfenyl)bor v rozpouštědle, obsahujícím na liter až asi do $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol zbylé vody. Případně zde může být akceptor protonů v koncentraci, jež odpovídá, nebo je nižší ve srovnání s koncentrací vody v rozpouštědle. Reakce se potom nechá probíhat 30 sekund až i přes hodinu za teploty pod teplotou tuhnutí zvoleného monomeru či zvolených monomerů, s výhodou pod asi -15°C .

Při výhodném provedení se použije akceptor protonů ke kontrole koncentrace zbývající vody v rozpouštědle. Zpravidla je výhodné v případě použití cyklopentadienylového derivátu přechodného kovu, aby voda tamže byla v množství asi $1 \cdot 10^{-4}$ mol na liter či méně. Je-li tamže více vody, může se akceptor protonů použít ke kontrole koncentrace vody, ale pro dosažení nejlepších výsledků nemá být koncentrace akceptoru protonů vyšší než je koncentrace vody. S ohledem na tento vynález a připojené nároky je definován akceptor protonů jako kompozice, schopná reagovat s volnými protony bez vzniku nového katalyzátoru, nebo pokud takto vzniká nový katalyzátor, pak ten má být v podstatě inaktivní ve srovnání s katalytickým systémem podle tohoto vynálezu. Jako výhodné akceptory protonů lze uvést 2,6-di-terc.-butylpyridin (DTBP), 4-methyl-2,6-di-terc.-butyl-pyridin, 1,8-bis-(dimethylaminp)-naftalen nebo diisopropylethylamin, a to jako takové, či v kombinacích. Další podklady, týkající se různých akceptorů protonů v takových systémech lze nalézt v Amer.pat.spisech 5 153 157 a 5 241 025, na které se zde pro úplnost odkazuje.

Aniž bychom se chtěli vázat na jakoukoli teorii, máme za to, že voda spolupůsobí s kationtem a kompatibilním nekoordinujícím aniontem při tvorbě kationtového katalyzátoru. Výhodné množství vody je závislé na použitém přechodném kovu. Tak například cyklopentadienylové sloučeniny titanu jsou opačně ovlivněny než žádoucně větší koncentrací vody než bis-cyklopentadienylové deriváty zirkonu, které jsou naopak větší koncentrací vody ovlivněny příznivě. Z toho důvodu při výhodném provedení tohoto vynálezu se použijí nízké koncentrace vody, jako je asi $1 \cdot 10^{-4}$ či méně bez akceptoru protonů.

Postupem podle tohoto vynálezu lze připravit polymery z kationtově polymerovatelných monomerů.

Také lze polymerovat tradiční polymerovatelné monomery, tzv. "koordinační monomery typu "Zeigler-Natta" .Lze tedy vynález využít pro výrobu reaktorových směsí, vzájemně se prolínajících pletiv apod za použití koordinačně polymerovaného monomeru a kationtově polymerovaného monomeru pouhým měněním reakčních podmínek a/nebo měněním monomerů. Různé reaktorové směsi i zmíněná pletiva, která lze takto vyrobit, by tvořila dlouhou listinu. Další tabulka uvádí některé z monomerů, které se polymerují koordinačním mechanismem (skupina A) a četné monomery, které se polymerují kationtovým mechanismem (skupina B), ať již v reaktorové směsi či v pletivu.

Skupina A

α -olefiny s C_2-C_{100} , počítaje v
ale bez omezení

ethylen
propylen
buten
penten
hexen
hepten
okten
nonen
decen
dodecen
tetradecen
hexadecen
oktadecen
dodecyldodecen
3-methyl-pent-1-en

Skupina B

geminálně disubstituované
olefiny, počítaje v to,
ale bez omezení
isobutylen
isopenten
isohepten
isohexen
isookten
isodecen
isododecen
a
olefiny s α -heteroatomem
počítaje v to, ale bez
omezení
vinylether
vinylkarbazol
atd, a
styrenové sloučeniny,
substituované či nikoli
./.

pokračování

Skupina A

4-methylpent-1-en

3,5,5-dimethylhex-1-en

Skupina B

a to bez jakéhokoli omezení

styren

alkylstyren

p-alkylstyren

α -methylstyren

chlorstyren

brom-p-methylstyren a pod.

Jsou zde velké možnosti volby párů kation/kompatibilní nekoordinující anion a/nebo reakčních podmínek, kdy se docílí vznik požadovaných produktů. Jedním z příkladů, nijak však omezujících, z četných možností je volba **bis-cyklopentadienylového** derivátu přechodného kovu, jako je bis-cyklopentadienyl-dimethylzirkon a trifenylmethyl-perfluorfenylbor jako katalytický systém, který se potom smísí v rozpouštědle s kationtově polymerovatelným monomerem, jako je isobutylen (-20°C , na příklad), dále se přidá rozpouštědlo se zbývající vodou a koordinující monomer (jak byl definován výše), jako je ethylen. V reaktoru se potom takto připravená látka smíchá s polyethylenem nebo polyisobutylenem. Podobně pak, je-li přizpůsobena doba přísunu nebo toku monomeru, jako je ethylen nebo isobutylen, dojde k blokové polymeraci i přítomných kopolymerů.

Četné z výše uvedených kombinací a postupů mohou rovněž blahodárně účinkovat při použití přísunu ze směsi monomerů. Koordinční a kationtové monomery lze nyní připouštět do reaktoru ve formě jednoho proudu za selektivní polymerace měněním reakčních podmínek, jako je katalyzátor, teplota a/nebo množství přítomné vody. Dále pak katalyzátor typu cyklopentadienylového derivátu může rovněž produkovat blokové kopolymery koordinovaného monomeru a kationtového monometu. Za výhodnou kombinaci nutno pokládat blokový kopolymer isobutylenu a ethylenu. Další monomery lze zvolit z výše uvedené tabulky, takže tak může vznikat velký počet těchto koordinovaně-kationtových kopolymerů.

Obecně řečeno, může se kation v kombinaci s kompatibilním nekoordinujícím aniontem použít k polymerování olefinů, zvláště

geminálně disubstituovaných olefinů a látek ze styrenové skupiny za vzniku látek s vyšší mol.hmotností, jako je 10.000 či více, s výhodou 30.000 či více, ještě výhodněji 50.000 či více či 70.000 či více, a nejvýhodněji 100.000 či více

Všechny zde uvedené doklady, čítaje v to testovací postupy, a prioritní dokumenty jsou zde s ohledem na odkaz citovány. V následujících příkladech odpovídají připravené materiály a postupy specifickým provedením podle tohoto vynálezu, a i když vynález byl doložen a popsán, jsou zde možné četné modifikace, aniž by se vybočilo z rámce a rozsahu tohoto vynálezu. Není zde úmysl omezit vynález jakkoli připojenými příklady.

Příklady

Mol.hmotnosti byly zjišťovány gelovou permeační chromatografií za použití gelového permeačního chromatografu Waters 150, vybaveného diferenčním refrakčním indexem. Číselné analýzy byly provedeny použitím komerčně dostupného standartního gelového permeačního chromatografického balení s použitím počítače HP 1000.

Příklad 1

Polymerování se provádí pod dusíkem v prostředí bezvodého rozpouštědla (viz tabulka 1 zde dále) buď přímo za použití proudu produktů nebo za techniky laboratorních postupů, jak jsou odborníkům na tomto úseku známy. Isobutylene se rozpustí v rozpouštědle (rozpuštědlech) při -20°C za použití di-terc.-butylpyridinu jako akceptoru protonů při některých polymerizacích před přidáním katalyzátoru za míchání. Katalyzátor se připraví odděleně rozpouštěním každé složky odděleně v odpovídajícím rozpouštědle a následným smícháním. Získaný roztok se potom ihned bezprostředně vnese do polymerizační nádoby. Polymerování se provádí po dobu předem určeného času a přerušuje se přidáním methanolu. Polymer jako produkt se izoluje vysrážením methanolem. Základní předpis pro polymerování: 10 ml rozpouštědla (rozpuštědel), 10 ml isobutylenu a $4,4 \cdot 10^{-5}$ molů katalyzátoru; ten se přidává asi v prostředí 5-8 ml dalšího rozpouštědla.

A. Polymerování s monocyklopentadienylovým derivátem a nekoordinujícím aniontem.

Polymerování se provádí podle postupu, popsaného zde výše. Jednotlivé složky postupu jsou uvedeny v tabulce 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 1

Pokus	Cp^+TiMe_3 (mg)	$\text{B}(\text{pfp})_3$ (mg)	DTBP (μl)	Rozpouštědlo	Doba (min)
94-4	10	32	-	toluen	30
96-1	10	32	-	MCH	30
96-2	-	32	-	MCH	30
06-4	10	-	-	ClBz	30
97-2	-	32	-	ClBz	30
97-4	-	32	200	ClBz	30
96-3	10	32	-	ClBz	30
97-1	10	32	8	ClBz	30
97-3	10	22	200	ClBz	30
97-6	10	22	-	ClBz/MCH 80/20	40
97-7	10	22	-	ClBz/MCH 60/40	60
97-8	10	22	-	ClBz/MCH 50/50	135
97-9	10	22	-	ClBz/MCH 50/50	135

Poměr rozpouštědel: objem na objem

Zkratky:

Cp^+TiMe_3 : 1,2,3,4,5-(pentamethyl)-cyklopentadienyl-trimethyltitan

$\text{B}(\text{pfp})_3$: tris-(pentafluorfenyl)-bor

DTBP : di-terc.butylpyridin

ClBz : chlorbenzen

MCH : methylcyklohexan

pomlčka - znamená bez rozpouštědla

T a b u l k a 2

Pokus	Výtěžek %	Mč	M.hmot./Mč
94-4	13	75.000	2,3
96-1	0	bez údajů	bez údajů
96-2	0	"	"
96-4	0	"	"
97-2	10	"	"
97-4	0	"	"
96-3	79	38.400	
97-1	77	68.800	
97-3	72	90.700	
97-6	82	108.300	
97-7	42	125.800	
97,8	56	124.500	
97,9	13	117.300	

B. Polymerování s cyklopentadienylovým derivátem a kompatibilním nekoordinujícím aniontem

Polymerování se provádí postupem, jak byl popsán výše, a to v chlorbenzenu jako rozpouštědle. Přesné odpovídající podmínky jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Polymerování isobutylenu v chlorbenzenu za teploty -20°C .

Pokus	Katalyzátor	Kov	H_2O	DTBP	Doba	Produkt	MČ	M.Hmot/MČ
		$\cdot 10^3$	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^3$	min	výtěžek	$\cdot 10^3$	
		mol/l	mol/l	mol/l		%		
.....								
131-3	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	--	--	45	63	132	1,8
131-4	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	--	22,0	45	0	--	--
131-6	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	2,55	--	--	45	75	92	2,1
134-1	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	9,2	3,15	44,5	45	20	162,2	1,8
135-1	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	4,85	4,5	--	45	60	141,1	1,9
143-3	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	0,03	--	60	86	116,0	1,9
148,2	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	0,08	2,7 ^a	120	24	147,0	1,8
147,3	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	0,08	--	60	37	136,1	1,8
145-5 ^b	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	0,08	--	60	13	273	2,3
134-5	$[\text{Me}_2\text{Si}-(\text{THI})_2]$	1,53	3,13	--	90	72	6,6	4,97
145-1	"	1,53	0,03	--	90	44	182,0	1,8
131-5	$\text{Cp}^*_2\text{HfMe}_2$	1,53	nestanoven	--	90	44	150,0	1,8
133-1	$\text{Cp}^*_2\text{HfMe}_2$	2,53	3,15	44,5	45	stopa	nestanoven	
144-3	$\text{Cp}^*_2\text{NfMe}_2$	1,53	0,01	--	90	29	182	1,7
133-3	$\text{Cp}^*_2\text{HfMe}_2$	1,53	3,15	--	90	stopa	nestanoven	
147-4	$\text{Cp}^*_2\text{HfMe}_2$	1,5	0,08	--	60	83	100,1	1,82
147-6 ^b	$\text{Cp}^*_2\text{HfMe}_2$	1,5	0,08	--	60	47	292,1	2,2

- znamená, že činidlo tamže nebylo

Cp : cyklopentadienyl, Me = methyl

Cp^* pentamethylcyklopentadienyl

THI tetrahydroindenyl

DTBP 2,6-di-(terc.butyl)-pyridin

^a isobutylene přidán po 3 minutách po smísení všech složek

^b teplota -40°C

$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$: bis-(pentamethylcyklopentadienyl)-dimethylzirkon

Další polymerování bylo provedeno podle zde výše uvedených postupů s tím rozdílem, že jako rozpouštědlo byl přidán toluen. Údaje a podmínky jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Polymerování isobutylenu v toluenu při -20°C

Pokus	Katalyzátor	Kation	H_2O	DTBP	Doba	Produkt	MČ	M.Hmot./MČ
		$\cdot 10^3$	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^3$	min	výtěžek %	$\cdot 10^3$	
		mol/l	mol/l	mol/l				
153-1	$\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$	1,28	pod 0,1	-	45	26	96,7	2,1
153-6	"	1,28	"	-	45	10	133,9	1,68
153-2	$\text{Cp}^*_2\text{HfMe}_2$	1,47	"	-	45	56	131,4	1,89
153-3	$(\text{Me}_2\text{Si}-(\text{THI})_2)\text{ZrMe}_2$	1,56	"	-	45	18	124,1	1,74

Cp cyklopentadienyl

Cp^* pentamethylcyklopentadienyl

Me methyl

THI tetrahydroindenyl

- není (bez přítomnosti)

C. Polymerování se substituovanými karbokationty

Polymerování bylo prováděno podle zde již popsaného obecného postupu s tou změnou, že bylo smícháno 5 ml isobutylenu a 65 ml methylenchloridu (tabulka 6) nebo chlorbenzenu (tabulka 5) obsah vody $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/litr; po ochlazení na -20°C byl přidán k tomuto prvému roztoku další roztok 83 mg trifenylmethyltetrafluorfenylboru v 2 ml methylenchloridu, polymerace ihned nasadila a ne-

chala se probíhat 60 minut. Dále byla přerušena přidáním nadbytku methanolu, výsledky a vlastní podmínky jsou uvedeny v ta-
bulkách 5 a 6.

T a b u l k a 5

Polymerování isobutylvinyletheru v chlorbenzenu za
chlazení na -20°C

Číslo	Katalyzátor	Kation $\cdot 10^3$ mol/l	Voda $\cdot 10^3$ mol/l	DEBP $\cdot 10^3$ mol/l	Doba min	Výtěžek "	M _č $\cdot 10^3$	M.hmot./M _č
154-1	Cp^*ZrMe_2	1,20	0,08	-	45	85	5,4	7,69
154-2	$[\text{Me}_2\text{Si}-(\text{THI})_2]$	1,56	0,08	-	45	85	0,7	8,8
155-1	Cp^*ZrMe_2	1,28	0,08	3,3	90	21	28,3	4,02
155-4	"	1,28	0,08	-	90	58	3,8	4,05
155-2	Cp_2HfMe_2	1,28	0,08	-	90	78	4,8	8,75

Cp cyklopentadienyl

Cp^* pentamethylcyklopentadienyl

Me methyl

THI tetrahydroindebyl

- není (bez přítomnosti)

T a b u l k a 6

Polymerování isobutylenu za katalyzy přidáním
 $(C_6H_5)_3C^+-B(pFp)_4^-$

Pokus	Monomer mol/l	Katalyzátor $\cdot 10^3$ mol/l	Voňa $\cdot 10^3$ mol/l	Doba min	Teplota $^{\circ}C$	Výtěžek %	Mč $\cdot 10^3$	Mhmot/Mč
136-1	0,97	1,38	1,4	60	-20	66	24,5	2,5
136-2	0,32	1,38	1,4	60	-20	16	3,2	7,1
137-2 ^a	0,97	1,38	1,4	60	-20	stopa	neurčeno	
138-1 ^b	0,97	5,56	1,4	60	-20	4	"	"
138-2 ^b	0,97	5,56	1,4	60	-20	stopa	"	"
140-4	0,97	5,56	neurč.	60	-20	61	6,3	2,1
143-6	6,3	1,95	0,03	60	-20	18	3,3	8,3
147-2	6,3	0,72	3,5	60	-20	30	9,9	2,08
134-2	6,3	1,3	6,3	60	-20	56	12	2,29
147-8	6,3	0,72	0,08	60	-40	9	41,3	1,5
147-1	6,3	0,72	3,5	60	-20	30	9,4	2,1
152-4 ^d	6,3	1,3	0,08	60	-20	52	1,5	2,0
152-3 ^e	6,3	1,3	0,08	60	-20	53	5,7	2,45

^a $(C_6H_5)_3COH$ přidán v množství $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l

^b 2,6-dibutylpyridin přidán v množství $2,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l

^c $(C_6H_5)_3CCl$ přidán v množství $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l

^d fenol přidán v množství $2,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l

^e methanol přidán v množství $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Další polymerace byly provedeny podle postupu, jak byl popsán v příkladu 1, jednotlivé složky a další údaje jsou shrnuty v tabulce 7. Všechny reakce byly provedeny za teploty -80°C s výjimkou postupů 2-1 a 2-2, které byly provedeny za teploty -20°C .

T a b u l k a 7

Polymerování isobutylenu, iniciované působením $\text{R}_3\text{C}^+\text{B}(\text{pfp})_4^-$, vzniklým in situ reakcí tetra-perfluor-fenylboridu lithného "a" s předběžnou látkou "b", viz popis zde dole.

Pokus	ředběžná látka b	Monomer $\cdot 10^3$ (mol/l)	(I) $\cdot 10^3$ mol/l	(Li) ^a $\cdot 10^3$ mol/l	Rozp. ^c	Výtěžek %	Mč $\cdot 10^3$	M.hmot/Mč
36-4 ^d	TBDCC	3,8	2,0	4,3	CH_2Cl_2	100	8,77	20,82
36-5	"	1,9	2,0	4,3	"	100	87,12	10,9
159-1	"	1,9	1,9	3,8	m60/40	96	53,7	4,8
159-2	"	1,9	1,9	3,8	"	96	47,2	5,0
159-3 ^c	"	1,9	1,9	3,8	"	73	15,7	2,4
159-4 ^f	"	1,9	1,9	3,8	"	86	7,54	3,7
160-1	TMPCl	1,9	1,7	1,9	"	92	1980,2	2,5
160-2	TBDCC	1,9	1,9	3,8	"	87	2,8	1,9
162-4 ^g	"	6,3	6,3	12,6	CH_2Cl_2	81	2,18	3,3
162-5 ^h	"	6,3	6,3	12,6	"	údaje nestávají		
162-6 ⁱ	"	6,3	6,3	12,6	"	61	18,5	6,2
164-1	"	1,9	1,9	3,8	MCH	85	67,6	2,96
164-2 ^f	"	1,9	1,9	3,8	MCH	28	12,5	5,0
2-1	PIB-2000	1,9	1,9	3,8	m60/40	94	28,0	3,3
2-2	TBDCC	1,9	1,9	3,8	m60/40	99	4,7	6,0
3-1	BzBr	2,5	1,9	2,5	CH_2Cl_2	59	2313,8	2,6
3-2	BzNO_2Br	2,5	1,9	1,9	"	8	2900	1,93
3-3	TBDCC	1,9	1,9	7,6	MCH	100	52,2	3,8
3-5	"	1,8	1,8	3,75	m70/30	96	30,5	5,6
3-6	"	1,8	1,8	3,75	m57/43	85	neurčeno	

pokr.tab.7

42-1 - 1,9 - 3,8 m60:40 17 1606.7 2,0

- není tamže

a tetrafenylborid lithia

b TBDCC : 1,3-bis-(1-chlor-1-methylethyl)-5.terc.-butylbenzen

TMPCl: 2-chlor-2,4,4-trimethylpentan

PIB-2000 : α , ω - chlorpolyisobutylen s M $\check{c}$ 2000

BzBr : benzy, bromid

BzNO₂Br : o-nitrobenzylbromid

c MCH : methylcyklohexan, CH₂Cl₂ = methylen dichlorid
 m = směs (MCH)-(CH₂Cl₂), případná čísla udávající obje-
 mová procenta v roztoku, mx = směs hexanů a methylenchlo-
 ridu, čísla udávají objemová % v roztoku

d další přidání 5 ml monomeru po 5 minutách

e 10 mol% β -pinenu přidáno

f 10 mol% isoprenu přidáno

g β -pinenová homopolymerace

h 10 mol% p-methylstyrenu v přísunu

i postupně přidáváno vždy 3 ml p-methylstyrenu za 5 minut

j 10 mol% 4-vinylcyklohexenu v přívodu.

Polymerování trvalo 30 až 60 minut

D. Polymerování se substituovanými silyliovými deriváty

Polymerování se provádělo po 10 minut, jak je to výše popi-
sováno, pokud nebylo výslovně uvedeno jinak. Případné podmínky
a další údaje: viz tabulka 8.

T a b u l k a 8

Polymerování isobutylenu za přítomnosti
 $\text{Et}_3\text{Si}^+-\text{B}(\text{pfp})_4^-$

Pokus	(M)	Katalyzátor	Rozpouš- tředlo	Teplota °C	Výtěžek %	Mč ·10 ³	M.hmot/Mč
	mol/l	mol/l					
120.1	6,3	11,0	MCH	-20	54	700	2,7
120-2	6,3	11,0	MCH	-20	48	9	2,7
120-3	12,6	stopa	bez	-20	100	21,4	3,2
121-1	6,3	9,4	MCH	-20	neurčen	2,1	6,6
123-1	6,3	4,2	MCH	-20	pod 1	neurčeno	
123-2	6,3	2,77	MCH	-80	6	116,9	4,6
123-3	6,3	2,7	ClBz	-45	100	5,9	13,1
129-1 ^b	6,3	1,26	MP	-20	73	77,8	1,75

MCH = methylcyklohexan

ClBz = chlorbenzen

MP = methylpropan

^b = 5-terc.-butyl-bis-1,3-(1-chlor-1-methylethyl)benzen

E. Kopolymerování ethylenu s isobutylenem působením
 Cp_2HfMe_2 a $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}(\text{pfp})_4$

Polymerování se provádí za teploty -20°C aza míchání v Parr-ově reaktoru. Přímou v reaktoru se rozpustí v 40 ml vysušeného chlorbenzenu 20 ml isobutylenu, reaktor se uzavře a umístí v lázni teploty -20°C. Odděleně se připraví katalyzátor, který se aktivuje tak, že se odděleně rozpustí 10 mg Cp_2HfMe_2 a 19 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CB}(\text{pfp})_4$ vždy v 2 ml rozpouštědla, roztoky se spojí a roztok aktivovaného katalyzátoru se přidá za míchání do reakční nádoby. Dojde k polymerování isobutylenu a v tom se pokračuje po předem určenou dobu (T_1). Do reaktoru se pak

natlačí ethylen na tlak 414 kPa a v reakci se pokračuje za udržování tohoto tlaku po další dobu (T_2). Reakce se přeruší přidáním methanolu, methanolem se vysráží hmota polymeru, která se po izolaci a promytí suší ve vakuu. Po analýze se zřetelem na mol.hmotnost a složení (protonovou MMR) se vzorky extrahují podle dále uvedeného schématu.

T a b u l k a 9

Pokus	Katalyzátor	Katalyzátor M/L . 10^4	H ₂ O M/L . 10^3	T ₁ min	T ₂ min	Výtěžek g
158-3	Cp ₂ HfMe ₂	7,6	0,08	10	4	9,78
158-1	Cp [*] ₂ ZrMe ₂	6,4	0,08	15	30	11,0

Cp cyklopentadienyl

Cp^{*} pentamethylcyklopentadienyl

Me methyl

T a b u l k a 10

Pokus	MČ	Mol.bmotn./MČ	Modalita	1H-NMR hmot.% PIB	1H-NMR hmot % PE
158-3	9740	11,8	2	84	18
158-1	74000	8,0	2	85	15

Extrakční schéma 1 pro vzorek 158-3 bylo toto:

Z vzorku 0,6092 g bylo přelito horkým methylcyklohexanem, vše rozděleno do dvou frakcí, a bylo zjištěno, že frakce A, horký podíl nerozpustný v methylcyklohexanu, je charakterizován dle ¹H-NMR pouze polyethylenovými píky a obsahuje z původního vzorku 12,7 hmotnostních %. Frakce B, totiž horký methylcyklohexanový podíl, má dle ¹H-NMR jak polyethylenové, tak i polyisobutylenové píky, odpovídá hmotnostně 87,3% původního

vzorku. Za teploty místnosti byla frakce B zředěna chloroformem, opět vše rozděleno na dvě části, frakce C, podíl nerozpustný v chloroformu, má píky jak polyethylen, tak i polyisobutylenu. Frakce D, rozpustá v chloroformu, obsahuje dle $^1\text{H-NMR}$ pouze polyisobutylenové píky. Frakce $^1\text{H-NMR}$ C je na vyobr.1. Z těchto údajů lze odvodit, že frakce A obsahuje polyethylen, frakce B polyethylen, polyisobutylen a jejich kopolymer, frakce C obsahuje kopolymer ethyleny a isobutylenu a frakce D polyisobutylen.

Extrakční schema pro vzorky 158-3 a 158-1, provedená odděleně, je toto:

K surovému vzorku byl přidán horký hexan, a jak se ukázalo, podíl nerozpustný v horkém hexanu dle $^1\text{H-NMR}$, obsahuje pouze signály, odpovídající polyethyleny. Frakce 2, podíl rozpustný v horkém hexanu, dle $^1\text{H-NMR}$ obsahuje signály jak polyethyleny tak i polyisobutylenu. Na frakci 1 pak bylo působeno horkým methylcyklohexanem, a podle $^1\text{H-NMR}$ jak nerozpustný, tak i rozpustný podíl, frakce 3 a 5 v tom kterém případě, obsahují pouze polyethylenové signály. Na frakci 2 bylo působeno za teploty místnosti hexanem, který lze nahradit v tomto případě chloroformem. Podíl, nerozpustný v hexanu (chloroformu), frakce 4, obsahuje dle $^1\text{H-NMR}$ jak polyethylenové, tak i polyisobutylenové signály. Podíl v hexanu/chloroformu rozpustný, frakce 6, má pouze polyisobutylenové signály. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ frakce 4 je na vyobr.2. Další údaje o extrakci lze vyčíst z tabulky 11.

T a b u l k a 11

Vzorek	Frakce 3		Frakce 4		Frakce 5		Frakce 6	
	Hmot.	Pol*	Hmot.	Pol*	Hmot.	Pol*	Hmot.	Pol*
	%		%		%		%	
158-3	1,7	PE	1,3	PE	19	PE	78	PIB
				PIB-PE				
158-1	17,2	PE	0	0	11,6	PE	71,2	PIB

Pol* = polymer je ve frakci

Podle postupu, uvedeného zde výše, bylo postupováno v dalších příkladech. Údaje jsou v následující tabulce 12.

T a b u l k a 12

Pokus	[M] (mol/l)	[I] (mol/L) $\times 10^3$	Rozpouštědlo	Výtěžek %	Teplota $^{\circ}\text{C}$	Mč	M.Hmot/M
11-1	3,6	PPOH, 1,8	MeCl ₂	24	-30	159.300	2,2
11-4	3,6	"	hexan	pod 1	-30	-	-
11-5	3,6	"	ClBz	18	-30	80.000	2,1
12-1	3,6	TBDCC, 2,0	MeCl ₂	82	-30	13.700	4,0
12-7	3,6	H ₂ O, 2,5	MeCl ₂	76	-30	164.000	2,6
12-4	3,6	BrMP, 1,6	MeCl ₂	34	-30	199,600	2,9
13-3	3,6	H ₂ O, 3,3	MeCl ₂	4	-50	513.300	3,4
75-1	1,8	H ₂ O, 1,0	MeCl ₂	96	-50	908.000	4,3
112-1	1,8	H ₂ O, 1,0	MeCl ₂	94	-50	225.100	4,9
112-2	3,6	H ₂ O, 1,0	MeCl ₂	87	-50	410.600	4,2
75-2	3,6	H ₂ O, pod 0,1	MeCl ₂	17	-50	1330.880	4,2
117-3	3,6	H ₂ O, pod 0,1	90/10 ⁺	9,9	-50	711.924	5,6
117-4	3,6	H ₂ O, pod 0,1	80/20 ⁺ pod 1		-50	-	-
11-11	3,6	PPOH, 1,8	toluen	pod 1	-50	-	-
11-12	3,6	PPOH, 1,8	hexan	pod 1	-50	-	-
11-7	3,6	PPOH, 1,8	MeCl ₂	6	-80	1550.000	2,0
11-10	3,6	PPOH, 1,8	toluen	pod 1	-80	-	-

Koncentrace katalyzátoru B(pfp)₃ odpovídala $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l s výjimkou příkladu 75-1, kdy byla $4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. M = isobutylen, I = iniciátor, ClB = chlorbenzen, * = směs methylenchloridu a hexanu, doba pokusu 30 min, PPOH = 2-fenylpropan-2-ol, TBDCC = 5-terc.-butyl-1,3-bis.(1.chlor-1.methylethyl)-benzen, BrMP = 2-methyl-2-brompropan, MeCl₂ = methylenchlorid, MeCl = methylchlorid, číselná

označení %-objemová každého z rozpouštědel.

Dále byl isobutylene kopolymerován s isoprenem podle výše uvedeného postupu, pokud není uvedeno jinak. Koncentrace isobutyleny : $3,6 \text{ mol/l}$, isoprenu $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, koncentrace B(pfp)_3 $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, doba pokusu: 30 minut. Výsledky jsou v tabulce 13.

T a b u l k a 13

Pokus	Iniciátor $\times 10^3 \text{ mol/l}$	Teplota $^{\circ}\text{C}$	Výtěžek %	M. Hmot./Mč Mč	M. Hmot./Mč	% isoprenu včleně- ného	% větven
11,2	PPOH, 1,8	-30	44	94.400	2,1	1,0	0,07
12-2	TBDCC, 2,0	-30	55	53.900	2,5	1,4	0,05
12-5	BrMP, 1,8	-30	7	173.100	2,0	1,0	0,07
13-1	H_2O , 2,4	-30	14	103.800	3,1	1,3	0
112-3	H_2O , 1,0	-50	21	218.300	2,8	0,7	0
11-8	PPOHm 1,8	-80	3	332.500	3,3	0,6	0

% větvení a množství včleněného isoprenu stanoveno pomocí NMR

Isobutylene byl kopolymerován s p-methylstyrenem, a to dle výše popsaného postupu, pokud není uvedeno jinak, viz tabulka 14. Koncentrace isobutyleny (ISB): $3,6 \text{ mol/l}$, p-methylstyrenu $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, koncentrace B(pfp)_3 $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, doba pokusu 30 min, % včleněného p-methylstyrenu (PMS) a % Isb zjištěno pomocí protonové NMR.

T a b u l k a 14

Pokus	Rozpouštědlo	Teplota $^{\circ}\text{C}$	Výtěžek %	Mč	M. Hmot./Mč	% PMS včlen.	% ISB
11-3	MeCl_2	-30	85	43.500	2,3	1,4	75
11-6	ClBz	-30	40	33.300	2,0	1,5	72
12-3	MeCl_2	-30	94	16.900	2,8	1,7	71
12-6	MeCl_2	-30	53	22.400	3,6	2,0	71

pokračování tab.14

13-2	MeCl ₂	-30	47		2,0	78
114-1	MeCl ₂	-50	39	127.400	2,3	1,5 70
13-4	MeCl ₂	-50	4	112.300	3,1	nezjištěno
115-6	MeCl ₂	-50	41	92.900	2,3	1,5 72

Diskuse:

V tomto vynálezu se dokazuje, že existuje mnoho nových a proto dosud neznámých karbokationtových polymerací, počítaje v to kombinování zdroje reaktivního kationtu, jako je některý metalocen, s nekoordinujícím aniontem s tím, že se takto získá kombinace schopná iniciovat kationtové polymerování olefinu. Protože molekulová hmotnost polymeru a stupeň polymerace jsou při kationtové polymeraci typicky závislé na povaze zdroje reaktivního kationtu, je tímto vynálezem dána možnost nového způsobu přípravy polymerů s vyšší molekulovou hmotností s dále zlepšeným stupněm polymerace, jako jest - ale bez jakéhokoli omezení - výtěžek, distribuce mol.hmotnosti, konverze atd. Takové kombinace nebyly zatím možné při použití tradičních Lewis-ových kyselin a postupech, založených na nich.

Kationtová polymerace isobutylenu a dalších kationtově polymerovatelných monomerů, jako je třeba isobutylvinylether, působením derivátů přechodných kovů a nekoordinujících aniontů byla doložena v tabulkách 1, 2, 3, 4 a 5. Tento způsob iniciování může být vztažen na další tradiční kationtové monomery, popsané v Macromolecules, Elias H.G., Plenum Press, sv.2, 641 (1984).

Dále pak tyto katalyzátory nejen polymerují kationtově, ale jsou schopné vést k polyisobutylenům s neočekávaně vysokými mol.hmotnostmi za teplot vyšších, než jak je tomu u obvykle použitých Lewis-ových kyselin. Je třeba si všimnout, že polymerování v tabulce 4 proběhne za teploty -20°C se stejně výtečnými výsledky z hlediska číselného průměrného polymeračního stupně i střední molekulové hmotnosti ($M_w = M_n \cdot M_w/M_n$). Několik dalších katalyzátorů může dosáhnout takové účinnosti za takové teploty. K tomu viz

Kennedy J.P. v Cationic Polymerization of Olefins, A Critical Inventory, J.Wiley and Sons, N.Y., 1975, str.130 a další. Zde je poznámka v tom smyslu, že několik málo dalších katalyzátorů převyšuje smysl tohoto vynálezu. Dále pak několik málo z těchto známých katalyzátorů z Kennedy-ho knihy jsou látky homogenní a chemicky tak jednoduché, jako dle tohoto vynálezu.

Biscyklopentadienylové deriváty přechodných kovů, jak se používají podle tohoto vynálezu, katalyzují - to je známo - koordinační polymerování některých olefinických monomerů, jako je ethylen. Ethylen je však chabým kationtovým monomerem a nelze očekávat, že by se polymeroval kationtově za přítomnosti těchto katalyzátorů. Protože bylo dokázáno, že tyto katalyzátory polymerují isobutylem a isobutylvinylether, tedy tradiční kationtové monomery, byla tím prokázána dualita těchto katalyzátorů jak pro kationtovou, tak i koordinační polymeraci. Takže za předpokladu, že byly zvoleny vhodné podmínky pro ten či onen nasazený monomer, je možno, aby jeden katalyzátor polymeroval oba monomerní typy v jediném reaktoru. Dále pak v závislosti na katalyzátoru a zvolených podmínkách lze připravit směsi nebo kopolymery dvou různých tříd monomerů.

Jeden z četných rysů duální povahy výhodného provedení tohoto vynálezu je jasný z tabulek 9, 10 a 11, týkajících se kopolymeru ethylenu a isobutylenu. Důkaz, že kopolymer ethylenu a isobutylenu skutečně vznikl, je dán údaji o extrakci rozpouštědlem. Extrakce a analýza produktů jasně ukazuje, zda vznikla směs polymerů nebo kopolymer nebo směs obou dvou těchto možností. Z údajů je jasné, že je možno připravit jak směs, tak i kopolymer.

Tímto vynálezem se rovněž dokazuje, že je možná kationtová iniciace kationtové polymerace monomeru působením stabilní kationtové soli Lewisovy kyseliny s halogenidem kovu a protonovým zdrojem, jako je voda, alkoholy atd., pokud stabilní kationtová sůl obsahuje nekoordinující anion, jak se na to poukazuje v tabulce 6. Ačkoliv jsou známé reakce vody se stabilními kationtovými solemi, viz Ledwith A. a Sherrington D.C., Adv.Polym.Sci. 19, 1 (1973), není známo, že by vedly k polymerování isobutylenu.

Použití nekoordinujícího aniontu dle tohoto vynálezu dovo-
luje iniciování isobutylenu protonem, pocházejícím z vody, což
je klíčový problém, nutný z hlediska vlastní reakce k iniciování
stupně polymerování isobutylenu. To je podporováno údaji z pokusů
136-1, 136-2, 143-6, 147-2, 134-2, ze kterých vyplývá, že zvýšení
koncentrace monomeru nebo koncentrace vody zvyšuje celkový vý-
těžek. To pak znamená, že jak "voda", tak i monomer se spotřebují
při polymerační reakci. Z pokusů 137-2 a 138-2 je jasné, že zvýše-
ní koncentrace vedlejšího produktu $(C_6H_5)_3COH$ nebo přidání běžné
soli $(C_6H_5)_3CCl$ s chabými disociačními vlastnostmi inhibuje
iniciování isobutylenu, to znamená že vedlejší produkt posunuje
rovnováhu směrem doleva a to spotřebovává více protonů, takže
méně kompatibilních nekoordinujících aniontů je vyváženo volnými
protony. Takže protonová iniciace kationtové polymerace je nyní
možná použitím nekoordinujícího aniontu, jak je to popisováno vý-
še.

Navíc pak postup dle tohoto vynálezu je způsobem iniciování
kationtové polymerace tvorbou karbokationtového iniciačního místa
in situ. Takže reakcí lithné soli kompatibilního nekoordinujícího
aniontu s aktivním organickým halogenidem (je definován jako tako-
vý, ze kterého vznikne relativně stabilní karbokation, jako je
benzylový, allylový, terc.-alkylový atd) vznikne aktivní kataly-
zátorové místo, polymerující kationtové monomery. Podobné reakce,
způsobující iniciování karbokationtové polymerace reakcí organíc-
kého halogenidu s kovovou solí Lewis-ovy kyseliny s halogenidem
kovu, jsou známy, ale tyto reakce zpravidla s chatrnou iniciací
jsou spojeny s chabými výtěžky, pokud se nepoužije stříbrná sůl
Lewis-ovy kyseliny, např. $AgBF_4$. Stříbrné soli se používají k do-
sažení úplné reakce vysrážením halogenidu stříbra, obvykle odpo-
ovídajícího chloridu nebo bromidu. Avšak soli nižších kovů, jako
jsou alkalické nebo kovy žíravých zemin, zpravidla nedostačují k
průběhu dokonalé reakce pro iniciování. Týká se to zvláště soli
lithné. Je tedy zcela neočekávané, že lithná sůl kompatibilního
nekoordinujícího aniontu je tak účinná, že vyvolá iniciování poly-
merování isobutylenu za použití našeho postupu. Skutečně ve většin

případů jsou výtěžky s použitím lithné soli a kompatibilního nekoordinujícího aniontu dostatečně vysoké, jakož i mol.hmotnost, že je tím pokryto celé spektrum přípravy použitím vhodného rozpouštědla i teploty, jakož i koncentrace monomerů i obou dvou složek iniciátoru (organický halogenid a lithná sůl kompatibilního nekoordinujícího aniontu).

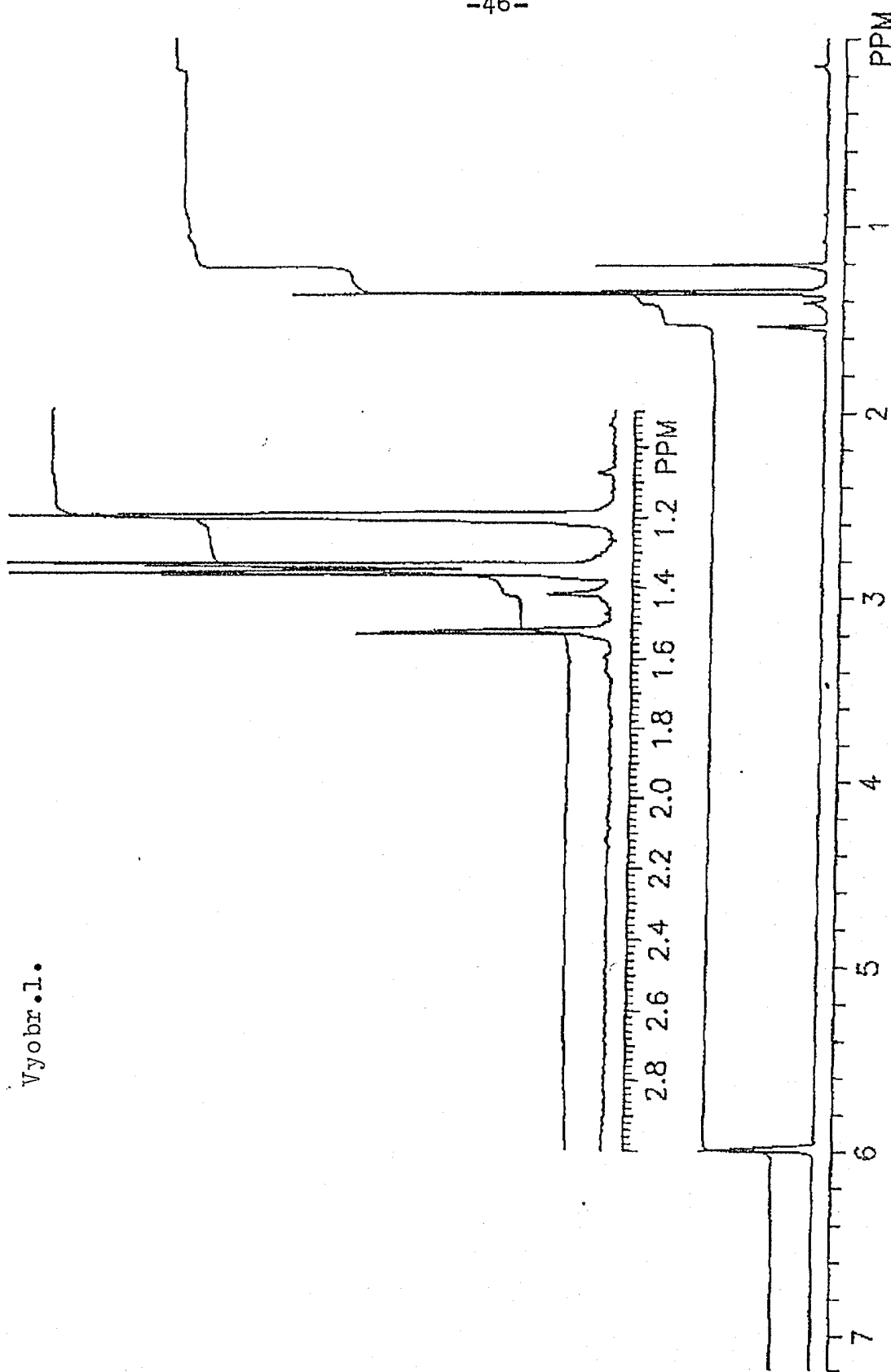
Posléze z tabulky 8 je patrná ještě další možnost iniciování kationtové polymerace použitím kompatibilního nekoordinujícího aniontu, používá se totiž tamže k iniciování se silyliovými solemi. Poměrně stálé silyliové soli jsou celkem novými chemickými sloučeninami, viz Chem.and Eng.News 1993 z 08.11, str.41, a nelze očekávat, že by tyto soli polymerovaly olefiny. Ale tento vynález popisuje silyliové sloučeniny, katalyzující ve skutečnosti nekonečné polymerování. Kombinují-li se silyliové soli s kompatibilními nekoordinujícími anionty v polárním rozpouštědle či pouze v čistém isobutylenu, pak jsou skutečně tyto polymerace "bez konce", jak to definoval Pepper D.C. a Reilly P.J. pro polymerování styrenu, viz Proc.Royal Soc.Chem., Ser.A, 291, 41 (1966). Jinými slovy řečeno, je-li první dávka monomeru spotřebována, pokračuje další dávka monomeru v polymerování a výsledkem je spotřeba druhé dávky. V tomto postupu lze pokračovat až do chvíle, kdy se dostane do reaktoru znečištění, nebo se reakce úmyslně přeruší. Katalytické systémy pro kationtové monomery z hlediska polymerování bez konce, zvláště se zřetelem na polymerování isobutylenu, nebyly dosud známy.

Na všechny zde popisované údaje jsou doklady, počítaje v to prioritní doklady. I když bylo obecně popsáno provedení i specifické obměny, které jsou podstatou tohoto vynálezu, jsou zde možné četné modifikace, aniž by se vybočilo z rámce tohoto vynálezu. Není tedy úmyslem těmito popisy vynález jakkoli omezovat.

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA A PARTNEŘI
Hájkova 2
120 00 Praha 2

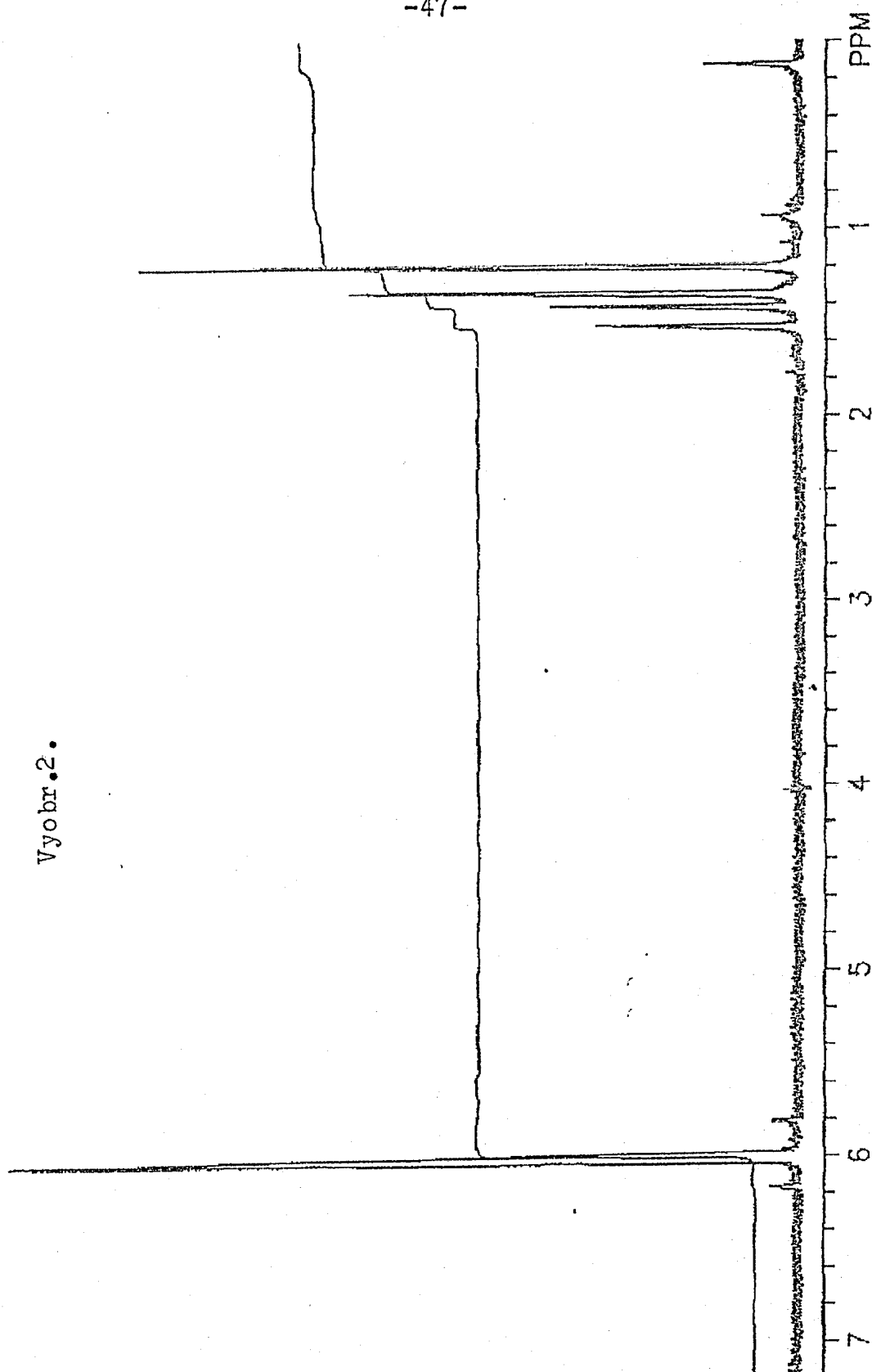
-46-



JUDr. Petr ZEMSKÝ
ADVOKÁT

-47-

Vyobr.2.



JUDr. Petr PEJČEK
advokát

č.j.	079318
DOŠLO	
PRŮMYSLOVÉHO	

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

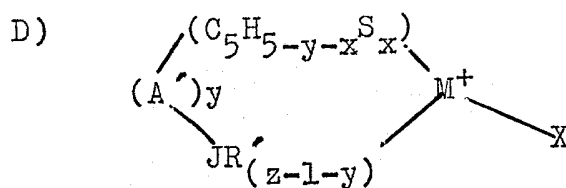
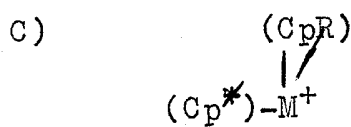
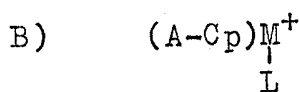
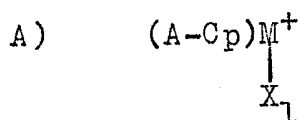
1. Způsob kationtové polymerace kationtově polymerovatelných olefinů, vyznačující se tím, že se za polymeračních podmínek a za přítomnosti jednoho či více rozpouštědel uvádí do styku jeden či více olefinů s katalyzátorem, obsahujícím kation a

kompatibilní nekoordinující anion

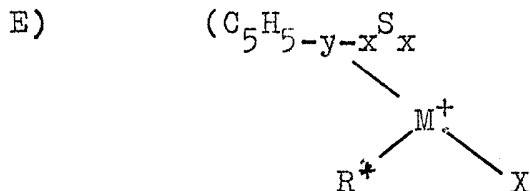
To za předpokladu, že pokud se použije jako uvedený olefin styren, může být přítomný také jiný, lišící se olefin, použije-li se jako uvedený kation cyklopentadienylový kovový kation.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se použije jako kation cyklopentadienylový kation přechodného kovu, substituovaný uhlíkatý kation, substituovaný silyliový kation, proton, substituovaný germaniový kation, substituovaný kation cínu nebo olova.

3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se použije kation, odpovídající obecnému vzorci



PRÍL.
VLASTNÍK
PRŮMYSLOVÉHO
URAD
96 X 08
DOŠLO
8 1 1 6 2 0
č.j.



kde

(ACp) znamená skupinu (Cp)(Cp^{*}) nebo Cp-A'-Cp^{*}

Cp a Cp^{*} jsou tytéž nebo různé cyklopentadienylové skupiny, případně substituované až pěti substituenty S, z nichž každý může znamenat vzájemně nezávisle uhlovodíkovou skupinu, případně substituovanou, halogenovanou uhlovodíkovou skupinu, případně dále substituovanou, organo^{vo}kovou skupinu, substituovanou uhlovodíkovým zbytkem nebo dále-substituovaným halogenuhlovodíkovým zbytkem, disubstituovaný bod, disubstituovaný pníkogen, substituovaný chalkogen nebo halogenované radikály, nebo

Cp a Cp^{*} znamenají cyklopentadienylové zbytky, ve kterých jsou dvě sousedící skupiny S spojeny za vzniku cyklického systému se čtyřmi až dvaceti atomy uhlíku za vzniku nasyceného nebo nenasyceného polycyklického cyklopentadienylového ligandu,

R znamená substituent na jednom z cyklopentadienylových zbytků, A' znamená můstkovou skupinu, jež omezuje rotaci cyklů Cp a Cp^{*} nebo skupiny (C₅H₅-y-xS_x) a JR'(z-1-y),

M znamená přechodný kov z 4., 5. nebo 6. skupiny

y znamená nulu nebo 1,

(C₅H₅-y-xS_x) znamená cyklopentadienylový zbytek, případně substituovaný až pětikrát skupinami S

x znamená nulu nebo 1 až 5, odpovídající stupni substituce,

JR'(z-1-y) je heteroatomový ligand, kde J znamená prvek skupiny 5.I s koordinačním číslem 3 nebo prvek skupiny 6.I. s koordinačním číslem 2

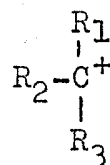
R^{*} znamená uhlovodíkovou skupinu

X a X₁ vzájemně nezávisle znamenají zbytek hydridový, uhlovodí-

kový, případně dále substituovaný, halogenuhlovo~~u~~híkový, případně dále substituovaný, organokovový zbytek, případně substituovaný uhlovodíkovým nebo halogenuhlovodíkovým dalším zbytkem, nebo substituovaný pnikogenní radikál,

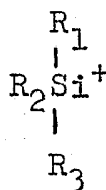
L znamená olefinický, diolefinický nebo arinový ligand, nebo neutrální Lewis-ovu bázi.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se používá kation odpovídající obecnému vzorci



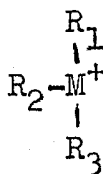
kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, lineární, větvenou cyklickou, alifatickou nebo aromatickou skupinu, to za omezení, že pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík.

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se používá kation odpovídající obecnému vzorci



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, lineární, větvenou nebo cyklickou a alifatickou či aromatickou skupinu, to za omezení, že pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík.

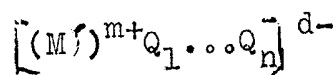
6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se používá kation odpovídající obecnému vzorci



kde M znamená germanium, cín nebo olovo, a R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, lineární, větvenou či cyklickou alifatickou či aromatickou skupinu, to za omezení, že pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík.

7. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že se jako přechodný kov v cyklopentadienylovém zbytku používá titan, zirkon nebo hafnium.

8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se používá kompatibilní nekoordinující anion obecného vzorce



kde M' znamená kov nebo metaloid,

d znamená 1 nebo číslo větší než 1

Q_1 až Q_n znamenají vzájemně nezávisle můstkový či nemůstkový hydridový zbytek, dialkylamidové zbytky, alkoxidové a aryloxidové zbytky, uhlovodíkové zbytky, případně substituované, halogenkarbylové zbytky, případně substituované jakož i organometaloidní zbytky, substituované uhlovodíkovými nebo halogenuhlovodíkovými zbytky s tím, že jeden ze zbytků Q_1 až Q_n může znamenat halogenidový zbytek,

m znamená číslo, představující valenční náboj M' a

n znamená celkový počet ligandů Q.

9. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako kompatibilní nekoordinující anion používá trifenylmethylperfluor-tetrafenylbor nebo tris(pentafluorfenyl)-bor.

10. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se používá akceptor protonu.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že se jako akceptor vodíku používá 2,6-di-terc.-butylpyridin, 4-methyl-2,6-di-terc.-butylpyridin, 1,8-bis-(dimethylamino)-naftalen, diisopropylethylamin nebo jejich směsi.

12. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se pracuje za podmínek polymerace pod teplotou méně než asi -20°C .

13. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že počet molů kationtu k počtu molů nekoordinujícího aniontu odpovídá asi 1 : 1.

14. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako rozpouštědlo používá polární rozpouštědlo.

15. Kopolymer, vyrobený postupem podle nároku 1.

16. Způsob výroby směsi polymeru z jednoho či více koordinačních polymerovatelných monomerů a polymeru z jednoho či více kationtově polymerovatelných monomerů, vyznačující se tím, že se uvádí do styku cyklopentadienylový derivát přechodného kovu s kompatibilním nekoordinujícím aniontem za polymeračních podmínek v jednom či více rozpouštědelských směsích s koordinačně polymerovatelným monomerem a kationtově polymerovatelným monomerem.

17. Polymerní směs, vyrobená postupem podle nároku 16.

18. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se polymerování provádí za teploty mezi -150°C a $+20^{\circ}\text{C}$.

19. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako olefin používá isobutylene.

20. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako olefiny používají isobutylene a isopren.

21. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako uvedené olefiny používají isobutylene a p-alkylstyren.

22. Způsob podle nároku 21, vyznačující se tím, že se jako p-alkylstyren používá p-methylstyren.

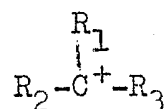
23. Způsob podle nároku 19, vyznačující se tím, že se pracuje za polymerační teploty od asi -50°C do asi 0°C .

24. Způsob výroby polymeru z prvního olefinu, vyznačující se tím, že se uvádí do styku řečený první olefin za podmínek kationtové polymerace a za teploty mezi asi 50°C až asi 0°C za přítomnosti jednoho či více rozpouštědel do styku s katalyzátorem, obsahujícím kation a kompatibilní nekoordinující anion.

25. Způsob podle nároku 24, vyznačující se tím, že se v průběhu polymerování použije jeden či více dalších olefinů za vzniku kopolymeru řečeného prvního olefinu a řečeného jednoho či více dalších olefinů koordinovanou polymerací za použití téhož katalyzátorového systému.

26. Způsob podle nároku 24, vyznačující se tím, že se jako uvedený první olefin použije isobutylen.

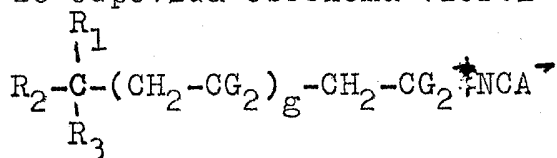
27. Katalyzátorový systém, obsahující
(a) substituované karbokationty dle obecného vzorce



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, alkylové, arylové nebo aralkylové skupiny či jejich deriváty za omezení, že z obecných symbolů pouze jeden z R_1 , R_2 a R_3 může znamenat vodík, když kterýkoli z nich znamená vodík, a

(b) kompatibilní nekoordinující anion.

28. Katalyzátorový systém, vyznačující se tím, že odpovídá obecnému vzorci

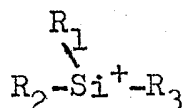


kde každý z obecných symbolů G znamená vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu a g znamená 1 nebo větší číslo, odpovídající počtu monomerních jednotek $-(CH_2 - CG_2)-$, vřazených do polymerního řetězce, a

NCA znamená kompatibilní nekoordinující anion.

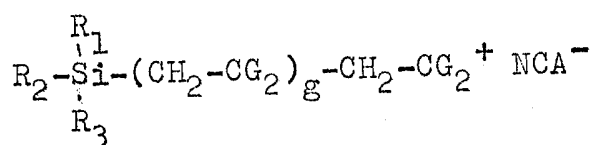
29. Katalyzátorový systém, vyznačující se tím, že odpovídá a obsahuje

(a) substituovanou silyliovou sloučeninu ve smyslu obecného vzorce



kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, alkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu či jejich deriváty, to za omezení, že pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 znamená vodík, pokud kterýkoli ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 znamená vodík, a
b) kompatibilní nekoordinující anion.

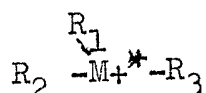
30. Katalyzátorový systém, vyznačující se tím, že odpovídá obecnému vzorci



kde každé G znamená vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu a g je číslo, odpovídající 1 nebo vyšší, odpovídající počtu jednotek monomeru $-(CH_2 - CG_2)-$ vřazených do polymerního řetězce a NCA^- znamená kompatibilní nekoordinující anion.

31. Katalyzátorový systém, obsahující

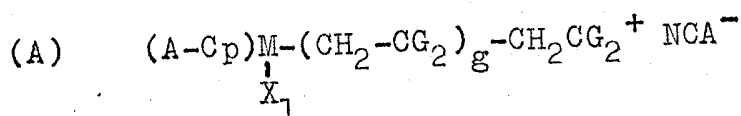
(a) Kationtovou sloučeninu germania, cínu nebo olova, odpovídající obecnému vzorci

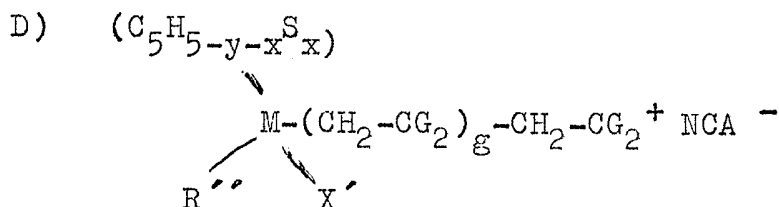
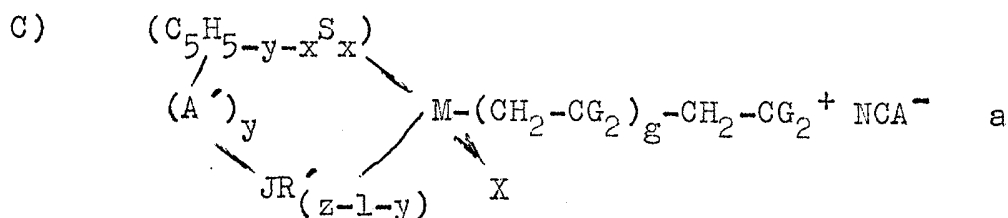
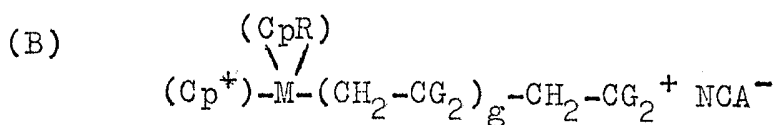


kde R_1 , R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík, alkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu či jejich odpovídající deriváty a M^+ znamená germanium, cín nebo olovo, to za omezení, že pouze jeden ze symbolů R_1 , R_2 a R_3 znamená vodík, pokud kterýkoli z nich znamená vodík a

(b) kompatibilní nekoordinující anion.

32. Katalyzátorový systém ve smyslu kteréhokoli ze vzorců A, B, C nebo D





kde každé G znamená vzájemně nezávisle vodík, aromatickou nebo alifatickou skupinu, g znamená 1 nebo číslo větší, odpovídající počtu monomerních jednotek $\text{-(CH}_2\text{-CG}_2\text{)}$, vřazených do polymerního řetězce a dále kde

(A-Cp) znamená buď $\text{(Cp)(Cp}^*)$ nebo Cp-A'-Cp^* ,

a to s tím že Cp a Cp^* znamenají totožné nebo lišící se cyklopentadienylové kruhy, případně substituované až pětkrát substituentem S s tím, že každý substituent S může znamenat vzájemně nezávisle skupinu uhlovodíkovou, případně substituovanou, halogenuhlovodíkovou, případně substituovanou, organokovovou, substituovanou uhlovodíkovým, případně halogenuhlovodíkovým zbytkem, disubstituovaný bor, disubstituovaný pniktogen, substituovaný chalkogen nebo halogenový zbytek, nebo Cp a Cp^* dohromady znamenají cyklopentadienylové kruhy, kde kterékoli dva sousedící skupiny S jsou spojeny dohromady za vzniku cyklického systému se čtyřmi až dvaceti atomy uhlíku za vzniku nasyceného nebo nenasyčeného polycyklického cyklopentadienylového ligandu,

R znamená substituent na jednom z cyklopentadienylových zbytků, který je rovněž vázán na atom kovu,

A' znamená můstkovou skupinu, jež slouží k omezení rotace

kruhů Cp a Cp* nebo (C₅H_{5-y-x}S_x) a JR_(x-1-y) skupin

M je přechodný kov 4., 5., nebo 6. skupiny

Y znamená nulu nebo 1,

(C₅H_{5-y-x}S_x) je cyklopentadienylový kruh, případně substituovaný až pěti skupinami S

x znamená nulu až 5 a značí stupeň substituce,

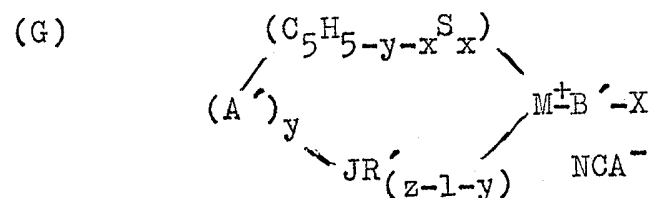
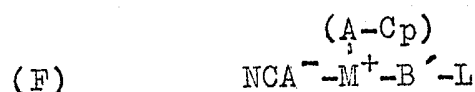
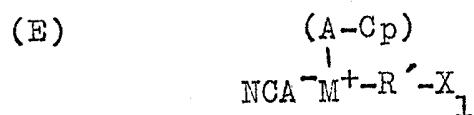
JR_(z-1-y) je heteroatomový ligand, kde J znamená kov ze skupiny 5.I. s koordinačním číslem 3 nebo kov ze skupiny 6.I. s koordinačním číslem 2, s výhodou dusík, fosfor, kyslík nebo síru,

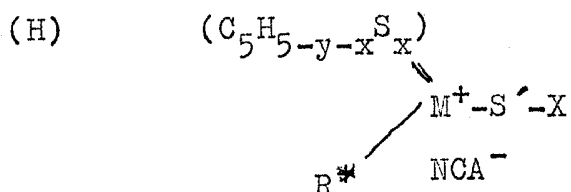
R' znamená uhlovodíkovou skupinu, s výhodou alkylovou,

X a X' znamenají vzájemně nezávisle zbytek hydridový, uhlovodíkový, případně substituovaný, halogenuhlovodíkový, případně substituovaný, organokovový zbytek, případně substituovaný uhlovodíkovým či halogenaustituovaným uhlovodíkovým zbytkem, substituovaný pniktogenní či chalkogenní radikál a

NCA⁻ znamená kompatibilní nekoordinující anion.

33. Katalyzátorový systém vyznačený kterýmkoli z obecných vzorců E, F a G i H





kde B' znamená polymer z jednoho či více monomerů ze skupiny, kterou tvoří isooolefiny se čtyřmi až dvacetičtyřmi atomy uhlíku, olefiny s Δ -heteroatomem, Δ -alkylované styreny a halogenované styreny, a

kde dále znamená

(A-Cp) buď (Cp)(Cp*) nebo Cp-A-Cp*

a tím, že Cp a Cp* jsou totožné nebo různé cyklopentadienylové kruhy, případně substituované až pětkrát substituentem S s tím, že každý ze substituentů S znamená vzájemně nezávisle skupinu, jako he uhlovodíková, případně substituovaná, halogenuhlovodíková, případně substituovaná, organákovová, substituovaná uhlovodíkovým zbytkem, případně halogenovaným uhlovodíkovým zbytkem, disubstituovaný bor, disubstituovaný pníkogen či chalkogen nebo halogenové zbytky, nebo Cp a Cp* znamenají cyklopentadienylové kruhy, ve kterých kterékoli dvě sousedící skupiny S jsou spojeny dohromady za vzniku cyklického systému se čtyřmi až dvaceti atomy uhlíku za tvorby nasyceného nebo nenasyčeného polycyklického cyklopentadienylového ligandu,

R znamená substituent na jednom z cyklopentadienylových kruhů, který je rovněž vázán na atom kovu,

A' znamená můstkovou skupinu, jež omezuje rotaci kruhů Cp a Cp* nebo (C₅H₅-y-x^Sx) a JR(z-l-y)

M znamená přechodový kov 4., 5. nebo 6. skupiny,

Y znamená nulu nebo 1,

(C₅H₅-y-x^Sx) znamená cyklopentadienylový kruh, substituovaný případně až pěti zbytky S,

x znamená nulu až 5, což odpovídá stupni substituce,
 $JR(z-l-y)$ znamená heteroatomový ligand, kde J je prvek skupiny 5.I. s koordinačním číslem 3 nebo prvek skupiny 6.I. s koordinačním číslem 2, s výhodou pak dusík, fosfor, kyslík nebo síra,

R'' znamená uhlovodíkovou skupinu, s výhodou alkylovou,

X a X_1 znamenají vzájemně nezávisle radikál hydridový, hydrokarbolový, případně substituovaný, halogenkarbylový, případně substituovaný, organokovový, případně substituovaný hydrokarbylovou nebo halogenkarbylovou skupinou, substituovaný pnikogenní nebo chalkogenní radikály a

NCA^- znamená kompatibilní nekoordinující anion.

34. Polymer, připravený postupem podle nároku 24.

35. Kopolymer, připravený postupem podle nároku 25.

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát

SPolečná ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA & PARTNERI
Hájkova 2
120 00 Praha 2