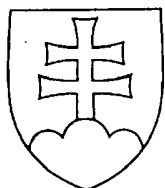


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **15. 5. 2000**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **09/425 387**
09/456 234
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **22. 10. 1999**
7. 12. 1999
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US, US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 12. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2002**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US00/13378**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/30862**

(11), (21) Číslo dokumentu:

549-2002

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C08F 10/00,
C08F 10/02

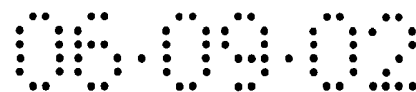
(71) Prihlasovateľ: **UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC, Houston, TX, US;**

(72) Pôvodca: **Szul John F., Nitro, WV, US;**
Erickson Kersten, Anne, South Charleston, WV, US;
Mawson Simon, Charleston, WV, US;
Daniell Paul T., Tornado, WV, US;
Goode Mark G., Hurricane, WV, US;
McKee Matthew G., Charleston, WV, US;

(74) Zástupca: **Hörmann Tomáš, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob privádzania viacložkových katalyzátorových systémov do reakcie**

(57) Anotácia:
Spôsob privádzania viacložkových katalyzátorov do reaktora na reakciu v plynnej fáze alebo do reaktora na reakciu v suspenzii, pričom zahŕňa privedenie jedného alebo viacerých olefinov a prvého katalyzátora a aktivátora do reaktora a umožnenie polymerizácie olefinov, získanie polyolefinov, privedenie druhého katalyzátora a prípadne tiež aktivátora ku kompozícii skladajúcej sa z prvého katalyzátora a aktivátora, a potom privedenie tejto kombinácie do reaktora a umožnenie polymerizácie olefinov.



SPÔSOB PRIVÁDZANIA VIACZLOŽKOVÝCH KATALYZÁTOROVÝCH SYSTÉMOV DO REAKCIE

Oblasť techniky

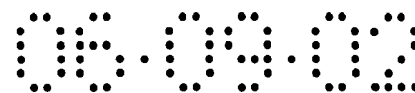
Vynález sa týka spôsobu privádzania viaczložkových katalyzátorov do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo do reaktora na reakcie v suspenzii, najmä potom pri privádzaní reaktora.

Doterajší stav techniky

V rámci doterajšieho stavu techniky existovali snahy vyrábať v rovnakom okamihu súčasne dva polyméry v jednom reaktore, pomocou dvoch rôznych katalyzátorov. V medzinárodnej zverejnenej prihláške vynálezu WO 00 / 03899 (Mobil) sa napríklad opisuje použitie katalyzátora metalocénového typu a katalyzátora Ziegler – Natta typu v jednom reaktore, aby sa tak vytvoril vysokohustotný polyetylén (HDPE) s bimodálnou distribúciou molekulových hmotností (MWD). Súčasné prevádzkovanie dvoch katalyzátorov však môže byť obtiažne a podobne rovnako obtiažne môže byť aj uvádzanie viaczložkového katalyzátorového systému do prevádzky (fáza privádzania). Preto teda podľa doterajšieho stavu techniky existuje potreba vytvorenia privádzacích postupov na prevádzkovanie viaczložkových katalyzátorových systémov.

V patentovej prihláške Spojených štátov amerických č. 09 / 451 792 (Attorney Docket No. 1999U034. US) s názvom "Solution Feed of Multiple Catalysts", podanej 1. Decebra 1999 sa opisuje použitie viaczložkových katalyzátorov v plynnej fáze a v suspenzii pri výrobe olefínov.

V patentovej prihláške Spojených štátov amerických č. 09 / 312 878, podanej 17. Mája 1999 (Attorney Docket No. 1999U019. US) sa opisuje polymerizačný proces realizovaný v plynnej fáze alebo v suspenzii pomocou bisamidového katalyzátora umiestneného na nosičovom materiále.



Podstata vynálezu

Vynález sa týka spôsobu privádzania viaczložkových katalyzátorov do reaktora pre reakcie v plynnej fáze alebo pre reakcie v suspenzii, pričom tento postup zahŕňa:

(a) privádzanie jedného alebo viacerých olefínov a prvého katalyzátora a aktivátora do reaktora a uskutočnenie polymerizácie olefínov,

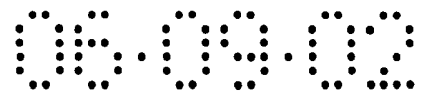
(b) získanie polyolefínov,

(c) skombinovanie druhého katalyzátora a prípadne taktiež aktivátora s prvým katalyzátorom a aktivátorom a potom privedenie tejto kombinácie do reaktora a uskutočnenie polymerizácie olefínov.

V rámci alternatívneho uskutočnenia zahŕňa krok (b) zistenie, či polyolefín vytvorený v kroku (a) je, alebo nie je požadovaným olefínom a v zápornom prípade potom taktiež zmenu jednej, alebo viacerých reakčných podmienok a opakovanie tohto kroku (b).

V ďalšom možnom uskutočnení sa tento vynález rovnako týka spôsobu zavádzania viaczložkových katalyzátorov do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo v suspenzii, kde tento spôsob zahŕňa privádzanie jedného alebo viacerých olefínov a prvého katalyzátora a aktivátora a druhého katalyzátora a prípadne taktiež aktivátora do reaktora, kde všetky tieto katalyzátory a aktivátory sú navzájom skombinované pred privedením do reaktora. Vo výhodnom uskutočnení sú katalyzátory a aktivátor (aktivátory) privedené do reaktora v kvapaline, najmä potom vo forme roztoku, suspenzie alebo emulzie.

V rámci ďalších možných uskutočnení je v priebehu kroku (a) do reaktora rovnako privádzaný vodík. Vo výhodnom uskutočnení je koncentrácia vodíka prítomného v reaktore, alebo v prúde recyklovaného plynu meraná vtedy, keď sa vytvára požadovaný polyolefín z kroku (b), pričom koncentrácia vodíka sa v rámci kroku (c) nemení viac, ako aby bola o 50 % väčšia alebo menšia ako koncentrácia meraná v dobe, keď je produkováný požadovaný polyolefín z

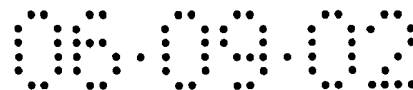


kroku (b). Vo výhodnom uskutočnení sa koncentrácia vodíka v rámci kroku (c) nemení viac, ako aby bola o 40 % väčšia alebo menšia, v obzvlášť výhodnom uskutočnení o 30 % väčšia alebo menšia, v najvýhodnejšom uskutočnení o viac ako 20 % väčšia alebo menšia, prípadne o 10 % väčšia alebo menšia ako koncentrácia meraná v dobe, keď sa produkuje požadovaný polyolefín z kroku (b).

V ďalšom výhodnom uskutočnení, v prípade keď polyolefín vytvorený v kroku (c) nie je požadovaným polyolefínom, môžu byť uskutočňované zmeny v pomere prvého a druhého katalyzátora privádzaného do reaktora.

V ďalšom možnom uskutočnení zahŕňa vyššie opísaný spôsob navyše ešte privádzanie tretieho katalyzátora (alebo viacerých katalyzátorov) a prípadne taktiež aktivátorov do reaktora. Tento dodatočný krok môže byť prípadne realizovaný následne po zistení, či polyolefín vytvorený v kroku (c) je požadovaným polyolefínom pričom v zápornom prípade sa pristupuje k zmene jednej, alebo viacerých reakčných podmienok, pokým nedochádza k vytváraniu požadovaného polyolefínu. V alternatívnom uskutočnení potom krok (c) ďalej zahŕňa privádzanie dodatočného katalyzátora.

V jednom z možných uskutočnení tento vynález poskytuje katalyzátorový systém, ktorý je schopný vytvárať polyetylén, vo výhodnom uskutočnení polyetylén s bimodálnou alebo širokou distribúciou molekulových hmotností, kde tento katalyzátorový systém zahŕňa dva alebo viac rôznych katalyzátorov. Vo výhodnom uskutočnení tieto dva alebo viac katalyzátorov vykazujú odlišujúcu sa odozvu, pri obzvlášť výhodnom uskutočnení výrazne sa odlišujúcu odozvu, voči vodíku a/alebo komonoméru. V tomto systéme je všeobecne rovnako prítomný jeden alebo viac aktivátorov, aby tak došlo k aktivácii katalyzátorov. Príklady rôznych aktivačných a pracovných schém sú uvedené v ďalšom opise. Vo výhodných uskutočneniach postupu podľa vynálezu sa pomocou prvého katalyzátora produkuje polymér s nízkou molekulovou hmotnosťou (tento katalyzátor je označovaný ako nízkomolekulárny katalyzátor), zatiaľ čo sa pomocou druhého katalyzátora produkuje polymér s vysokou molekulovou hmotnosťou (tento katalyzátor je označovaný ako

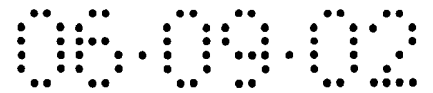


vysokomolekulárny katalyzátor). Tieto katalyzátory koexistujú v rovnakom reaktore, pričom sa tak produkuje polymér s celkovo širokou, alebo bimodálnou distribúciou molekulových hmotností. Viaczložkové katalyzátory a/alebo aktivátory sú vo výhodnom uskutočnení navzájom skombinované a potom privedené do reaktora.

Na účely tohto vynálezu predstavuje termín "katalyzátor" zlúčeninu kovu, ktorá buď samotná alebo v kombinácii s aktivátorom spôsobuje polymerizáciu olefínov. Termín "katalyzátorový systém" predstavuje kombináciu katalyzátora a aktivátora. Termín "aktivátor" je použitý zameniteľným spôsobom s termínom "kokatalyzátor" (alebo spoločne pôsobiaci katalyzátor).

Napriek tomu, že v nasledujúcich príkladoch sa diskutuje problematika výroby polyetylénu (PE) získavaného pomocou viaczložkových katalyzátorov, vo výhodnom uskutočnení pomocou katalyzátora v roztoku, je rovnako zrejmä použiteľnosť na akýkoľvek polyolefín vytváraný pomocou viac ako dvoch katalyzátorov. Vytvárané polyolefíny spravidla vykazujú široké, bimodálne alebo multimodálne distribúcie molekulových hmotností (MWD). Privádzacie procedúry diskutované v ďalšom sú rovnako použiteľné na všetky polymérovateľné monoméry a zmesi týchto monomérov, ako napríklad propylénové, etylén / propylénové, styrenové a polárne monoméry.

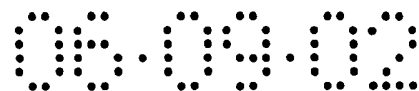
Nasledujúce techniky privádzania reaktorov sú opísané vo vzťahu k systému privádzania katalyzátora v roztoku, ale môžu byť rovnako taktiež použité v prípade emulzných, suspenzných, kvapalných a práškovitých katalyzátorových systémov a/alebo katalyzátorových systémov umiestnených na nosičových materiáloch. Nasledujúce privádzacie techniky sú použiteľné na akékoľvek z aktivačných, alebo napájacích schém uvedených v ďalšom. Nasledujúce postupy sú vo výhodnom uskutočnení použité vtedy, keď sa reaktor nachádza v stave, keď je privádzanie katalyzátora pripravené na iniciáciu.



Jeden z problémov, ktorý sa objavuje v súvislosti s prípravou dvoch polymérnych zložiek v rovnakom reaktore, spočíva v skutočnosti, že je často potrebné fixným spôsobom udržiavať vlastnosti jednej z polymérnych zložiek. Teda napríklad: v prípade indexu toku taveniny (MI) polyméru s nízkou molekulovou hmotnosťou (LMW), ktorý je nepriamo úmerný molekulovej hmotnosti, sa často vyžaduje, aby hodnota tohto indexu ležala v rámci určitého rozmedzia. V prípade dvoch polymérnych zložiek súčasne vytváraných v jednom reaktore je priame meranie indexu toku taveniny polyméru s nízkou molekulovou hmotnosťou (alebo indexu toku taveniny polyméru s vysokou molekulovou hmotnosťou) obtiažne. Katalyzátorové jedy, alebo posuny analyzátora môžu v mnohých prípadoch spôsobiť, že je vytvorené významné množstvo polyméru s nevyhovujúcimi vlastnosťami vyžadovanými pre polymér s nízkou molekulovou hmotnosťou, alebo polymér s vysokou molekulovou hmotnosťou.

Ďalej by sa malo rovnako brať do úvahy to, že pri prvom nabiehaní reaktora pre reakcie v plynnej fáze reakčné rýchlosti pomaly narastajú tak, ako sa v reaktore vytvára zásoba katalyzátora. Ako sa dá očakávať, doba zdržania v reaktore sa mení od jeho spustenia do dosiahnutia ustáleného stavu prevádzky. V prípade bimodálneho katalyzátorového systému potom doba zdržania alebo STY priamo ovplyvňujú vlastnosti konečného produktu, ako napríklad index toku taveniny (I_{21}). Za príčinu tejto skutočnosti sú vo väčšine prípadov považované rozdielne kinetické charakteristiky katalyzátorov. Ďalej je potrebné uviesť, že katalyzátory s rozdielnymi kinetickými konštantami a /alebo polčasmi rozpadu, môžu v kombinácii s efektami súvisiacimi s dobou zdržania spôsobiť posun vo vytváranom polymérnom produkte. Na kompenzáciu, alebo ešte lepšie na kontrolu týchto zmien, je vo výhodnom uskutočnení aplikovaná on – line kontrola pri privádzaní katalyzátorov a /alebo aktivátorov do reaktora pri odlišných rýchlostiach a /alebo objemoch.

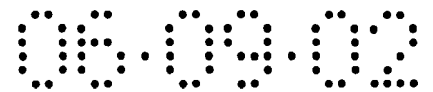
Vo výhodnom uskutočnení tieto viaczložkové katalyzátory vykazujú identické, alebo takmer identické kinetické chovanie. Vo výhodnom uskutočnení



sa tieto kinetické profily alebo polčasy rozpadu navzájom pohybujú v rozmedzí 50 % alebo menej, v obzvlášť výhodnom uskutočnení vo vzájomnom rozmedzí 40 %, prípadne vo vzájomnom rozmedzí 30 % alebo dokonca vo vzájomnom rozmedzí 10 %.

Vo výhodných uskutočneniach môžu byť použité privádzacie metódy, ktoré sú opísané ďalej.

Prvá privádzacia metóda použiteľná pre katalyzátory v roztoku zahŕňa zahájenie nástreku vstupného prúdu prvého katalyzátora a kokatalyzátora pred zahájením nástreku vstupného prúdu druhého katalyzátora. Táto prvá metóda umožňuje určenie reaktorových podmienok nevyhnutných na výrobu požadovaných polymérnych zložiek vykazujúcich nízku molekulovú hmotnosť, alebo vysokú molekulovú hmotnosť. Pri tejto metóde môže byť ako prvá zahájená buď činnosť nízkomolekulárneho katalyzátora (LMWC), alebo činnosť vysokomolekulárneho katalyzátora (HMWC). Vo výhodnom uskutočnení je najprv zahájená činnosť nízkomolekulárneho katalyzátora (LMWC), pretože materiál vytvorený pri priamom privedení vysokomolekulárneho katalyzátora (HMWC) môže spôsobovať významnú tvorbu gélu vo filme vytvorenom procesom vyfukovania z daného polyméru (spravidla dvojzložkového, alebo viaczložkového polyméru). Akonáhle sú známe správne podmienky reaktorového plynu (alebo prípadne môžu byť tieto podmienky známe ešte pred privádzaním), môže sa zahájiť činnosť druhej katalyzátorovej zložky. Pokým sú známe kinetické parametre katalyzátorov na výrobu určitého polyméru, môžu byť pri zahájení reakcie nastavené pomery nástrekov katalyzátorových vstupných prúdov tak, aby sa tak dosiahla požadovaná špecifikácia pri plnej výrobnej rýchlosti. Pomer nástrekov katalyzátorového vstupného prúdu môže byť prípadne nastavený na hodnote nevyhnutnej na prevádzku pri plnej výrobnej rýchlosti, akonáhle bol zahájený nástrek druhého katalyzátorového vstupného prúdu.

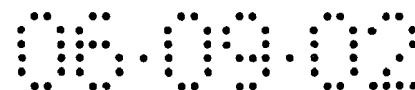


Druhá privádzacia metóda použiteľná pre katalyzátor v roztoku je prispôbena tak, aby činnosť oboch katalyzátorov (a kokatalyzátora alebo kokatalyzátorov) bola zahájená v rovnakom čase. Táto metóda sa môže použiť v prípade, keď sú známe správne reaktorové podmienky na požadovaný produkt, keď malé zmeny v reaktorových podmienkach nie sú z hľadiska získania požadovaného produktu dôležité. Podobne ako pri prvej metóde aj tu platí, že pokiaľ sú známe kinetické parametre katalyzátorov, môžu byť pri spustení reakcie nastavené pomery nástrekov katalyzátorových vstupných prúdov tak, aby sa tak dosiahla požadovaná špecifikácia pri privádzaní reaktora na jeho plný výrobný výkon. Pomer nástrekov katalyzátorového vstupného prúdu môže byť prípadne nastavený na hodnote nevyhnutnej na prevádzku pri plnej výrobnej produkcii.

Podľa jedného z výhodných uskutočnení môže byť prevádzka reaktora zahájená na nízkomolekulárnej zložke, aby sa tak zamedzilo vytváranie gélov. Táto nízkomolekulárna zložka je potom analyzovaná a príslušné podmienky sú následne nastavené tak, aby sa získaval požadovaný produkt. Potom je zahájené privádzanie vstupného prúdu vysokomolekulárnej zložky. Spolu s nízkomolekulárnou zložkou je v dôsledku charakteru produktu všeobecne vytvárané určité množstvo jemného podielu. Tento jemný podiel môže byť analyzovaný, aby tak bolo možné zaistiť rýchly spätný zásah, ak sa to týka vytváraného produktu.

Pri výhodnom uskutočnení môže byť pre zmenu podmienok použitý jeden, alebo viac z nasledujúcich postupov, aby tak boli získané požadované vlastnosti polyméru, pre metódy opísané v tomto texte:

1. zmena množstva prvého katalyzátora v polymerizačnom systéme a/alebo
2. zmena množstva druhého katalyzátora v polymerizačnom systéme a/alebo
3. pridanie vodíka do polymerizačného procesu a/alebo zmena koncentrácie vodíka v systéme a/alebo

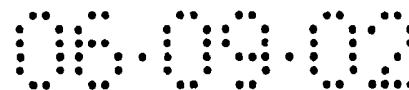


4. zmena množstva kvapaliny a/alebo plynu, ktorá sa odvádza a/alebo vyplachuje z daného procesu a/alebo
5. zmena množstva a/alebo zloženie recyklovanej kvapaliny a/alebo recyklovaného plynu, ktoré sú spätne vračané do polymerizačného procesu, pričom táto regenerovaná kvapalina alebo plyn sa získavajú z polyméru odchádzajúceho z daného polymerizačného procesu a/alebo
6. použitie hydrogenačného katalyzátora v polymerizačnom procese, a/alebo
7. zmena polymerizačnej teploty a/alebo
8. zmena parciálneho tlaku etylénu v polymerizačnom procese a/alebo
9. zmena pomeru etylénu voči komonoméru v polymerizačnom procese a/alebo
10. zmena pomeru aktivátora voči predchádzajúcemu kovu pri aktivačnej sekvencii a/alebo
11. zmena typu komonoméru a/alebo
12. zmena aktivačného času.

Akonáhle sa v priebehu privádzania dosiahne požadovaná vlastnosť polyméru na jeden katalyzátor, môže sa pristúpiť k privádzaniu ďalšieho katalyzátora (katalyzátorov) a prípadne taktiež aktivátora (aktivátorov).

V rámci postupu podľa vynálezu sa môže použiť akýkoľvek katalyzátor, alebo katalyzátorový systém na polymerizáciu olefinov.

Jeden z mnohých katalyzátorov alebo katalyzátorových systémov, ktoré sa môžu použiť v uskutočnení podľa vynálezu, zahŕňa zlúčeniny kovov obsahujúcich prvok pätnástej skupiny periodickej tabuľky alebo fenoxidové zlúčeniny, ktoré sú opísané v ďalšom texte. Ďalšie katalyzátory, ktoré môžu byť použité, zahŕňajú katalyzátory prechodných kovov, nezahrnuté vo vyššie



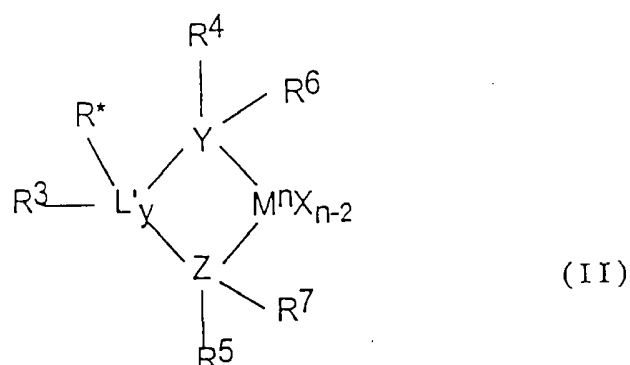
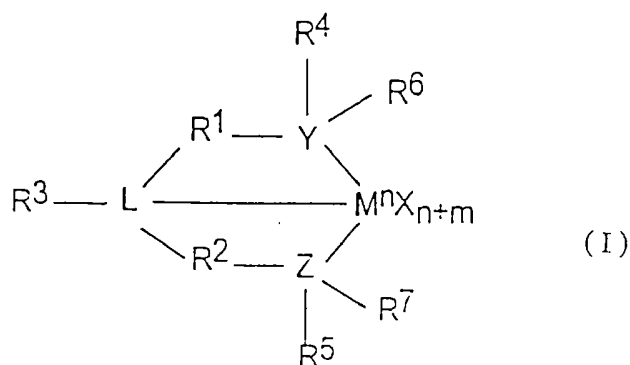
uvedenom opise, ako napríklad metalocénové katalyzátory obsahujúce jeden alebo viac objemných ligandov a/alebo jeden alebo viac katalyzátorov konvenčného typu obsahujúcich prechodné kovy, ako napríklad jeden alebo viac Ziegler – Natta katalyzátorov, katalyzátorov na báze vanádu alebo katalyzátorov na báze chrómu.

Pre účely tohto vynálezu je cyklopentadienylová skupina definovaná tak, že zahŕňa indenily a fluórenily.

Zmesová katalyzátorová kompozícia podľa vynálezu, obsahuje zlúčeniny kovu obsahujúce prvok pätnástej skupiny periodickej tabuľky. Zlúčenina obsahujúca prvok pätnástej skupiny periodickej tabuľky všeobecne zahŕňa atóm kovu patriaci do tretej až štrnástej skupiny, vo výhodnom uskutočnení do tretej až siedmej skupiny, v obzvlášť výhodnom uskutočnení do štvrtej až šiestej skupiny, v najvýhodnejšom uskutočnení potom atóm kovu patriaci do štvrtej skupiny periodickej tabuľky naviazaný na prinajmenšom jednu odštiepiteľnú skupinu a rovnako naviazaný na prinajmenšom dva atómy patriace do pätnástej skupiny periodickej tabuľky, z ktorých prinajmenšom jeden je prostredníctvom inej skupiny rovnako naviazaný na atóm patriaci do pätnástej alebo šestnástej skupiny periodickej tabuľky.

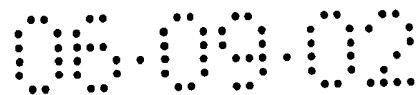
Podľa jedného z výhodných uskutočnení je prinajmenšom jeden z atómov pätnástej skupiny periodickej tabuľky rovnako naviazaný na atóm pätnástej, alebo šestnástej skupiny periodickej tabuľky prostredníctvom ďalšej skupiny, ktorá môže byť predstavovaná uhľovodíkovou skupinou obsahujúcou od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, skupinou obsahujúcou heteroatóm, kremíkom, germániom, cínom, olovom, alebo fosforom, kde tento atóm pätnástej alebo šestnástej skupiny periodickej tabuľky nemusí byť sám viazaný, alebo môže byť rovnako naviazaný na vodík, skupinu obsahujúcu atóm štrnástej skupiny periodickej tabuľky, halogén, alebo skupinu obsahujúcu heteroatóm, kde každý z dvoch atómov pätnástej skupiny periodickej tabuľky je rovnako naviazaný na cyklickú skupinu a môže byť prípadne naviazaný na vodík, halogén, heteroatóm, alebo hydrokarbylovú skupinu, alebo skupinu obsahujúcu heteroatóm.

Zlúčenina kovu obsahujúca prvok pätnástej skupiny periodickej tabuľky, môže byť vo výhodnom uskutočnení vynálezu reprezentovaná všeobecným vzorcom I alebo II:



v ktorom:

M predstavuje prechodný kov z tretej až dvanástej skupiny periodickej tabuľky, alebo kov z trinástej alebo štrnástej hlavnej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení kov zo štvrtej, piatej alebo šiestej skupiny periodickej tabuľky, v obzvlášť výhodnom uskutočnení kov štvrtej skupiny periodickej tabuľky, v najvýhodnejšom uskutočnení potom zirkónium, titán alebo hafnium,



každý zo symbolov X navzájom na sebe nezávisle predstavuje odštiepiteľnú skupinu, vo výhodnom uskutočnení aniónovú odštiepiteľnú skupinu, v obzvlášť výhodnom uskutočnení vodík, hydrokarbylovú skupinu, heteroatóm alebo halogén, v najvýhodnejšom uskutočnení potom alkylovú skupinu,

y predstavuje číslo nadobúdajúcej hodnoty 0 alebo J (ak y je 0, potom skupina L' chýba),

n predstavuje oxidačný stav skupiny M , vo výhodnom uskutočnení $+3$, $+4$ alebo $+5$, v obzvlášť výhodnom uskutočnení $+4$,

m predstavuje formálny náboj ligandu YZL alebo YZL' , vo výhodnom uskutočnení 0, -1 , -2 alebo -3 , v obzvlášť výhodnom uskutočnení -2 ,

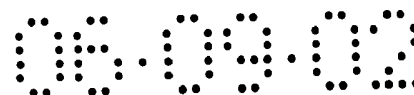
L predstavuje prvok z pätnástej alebo šestnástej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení dusík,

L' predstavuje prvok z pätnástej alebo šestnástej skupiny periodickej tabuľky alebo skupinu obsahujúcu prvok zo štrnástej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení uhlík, kremík alebo germánium,

Y predstavuje prvok z pätnástej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení dusík alebo fosfor, v obzvlášť výhodnom uskutočnení dusík,

Z predstavuje prvok z pätnástej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení dusík alebo fosfor, v obzvlášť výhodnom uskutočnení dusík,

R^1 a R^2 predstavujú navzájom na sebe nezávisle uhľovodíkovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsiatich uhlíkových atómov, skupinu obsahujúcu heteroatóm a obsahujúcu až dvadsať uhlíkových atómov, kremík, germánium, cín, olovo alebo fosfor, vo výhodnom uskutočnení alkylovú skupinu, arylovú skupinu alebo aralkylovú skupinu obsahujúcu od dvoch do dvadsať uhlíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení lineárnu, rozvetvenú alebo cyklickú alkylovú skupinu obsahujúcu od dvoch do dvadsať



uhlíkových atómov, v najvýhodnejšom uskutočnení potom uhľovodíkovú skupinu obsahujúcu od dvoch do šesť uhlíkových atómov,

R^3 nie je prítomná, lebo predstavuje uhľovodíkovú skupinu, vodík, halogén alebo skupinu obsahujúcu heteroatóm, vo výhodnom uskutočnení lineárnu, cyklickú alebo rozvetvenú alkylovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení nie je skupina R^3 prítomná, lebo predstavuje vodík, alebo alkylovú skupinu, v najvýhodnejšom uskutočnení potom vodík,

R^4 a R^5 predstavujú navzájom na sebe nezávisle alkylovú skupinu, arylovú skupinu, substituovanú arylovú skupinu, cyklickú alkylovú skupinu, substituovanú cyklickú alkylovú skupinu, cyklickú aralkylovú skupinu, substituovanú cyklickú aralkylovú skupinu alebo viacnásobný kruhový systém, vo výhodnom uskutočnení obsahujúci až dvadsať uhlíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení obsahujúci od troch do desať uhlíkových atómov, v najvýhodnejšom uskutočnení potom uhľovodíkovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, arylovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, alebo aralkylovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, alebo skupinu obsahujúcu heteroatóm, ako napríklad skupinu PR_3 , v ktorej R predstavuje alkylovú skupinu,

R^1 a R^2 môžu byť navzájom prepojené a/alebo R^4 a R^5 môžu byť navzájom prepojené,

R^6 a R^7 môžu byť navzájom na sebe nezávisle neprítomné, alebo predstavujú vodík, alkylovú skupinu, halogén, heteroatóm alebo hydrokarbylovú skupinu, vo výhodnom uskutočnení lineárnu, cyklickú alebo rozvetvenú alkylovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, pričom v obzvlášť výhodnom uskutočnení sú tieto skupiny neprítomné, a

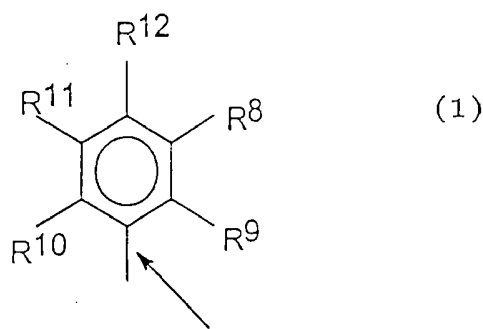
R' nie je prítomné alebo predstavuje vodík, skupinu obsahujúcu atóm zo štrnástej skupiny periodickej tabuľky, halogén alebo skupinu obsahujúcu heteroatóm.

Pod pojmom "formálny náboj ligandu YZL alebo YZL'" je v tomto texte myslený náboj celého ligandu za neprítomnosti kovu a odštiepiteľných skupín X.

Pod pojmom " R^1 a R^2 môžu byť navzájom prepojené" je v tomto texte vyjadrená skutočnosť, že skupiny R^1 a R^2 môžu byť priamo navzájom viazané, alebo môžu byť navzájom naviazané prostredníctvom ďalších skupín. Pod pojmom " R^4 a R^5 môžu byť navzájom prepojené" je tu potom vyjadrená skutočnosť, že skupiny R^4 a R^5 môžu byť priamo navzájom viazané alebo môžu byť navzájom naviazané prostredníctvom ďalších skupín.

Alkylovú skupinu tu môžu predstavovať lineárne alebo rozvetvené alkylové skupiny alebo alkenylové skupiny, alkinylové skupiny, cykloalkylové skupiny alebo arylové skupiny, acylové skupiny, aroylové skupiny, alkoxy skupiny, aryloxy skupiny, alkyltioskupiny, dialkylamínové skupiny, alkoxykarbonylové skupiny, aryloxykarbonylové skupiny, karbamoylové skupiny, alkylkarbamoylové alebo dialkylkarbamoylové skupiny, acyloxyskupiny, acylamínové skupiny, aroylamínové skupiny, lineárne, rozvetvené alebo cyklické alkylénové skupiny alebo ich kombinácie. Arylová skupina je tu definovaná ako substituovaná arylová skupina.

Vo výhodnom uskutočnení sú skupiny R^4 a R^5 nezávisle predstavované skupinou reprezentovanou vzorcom 1:



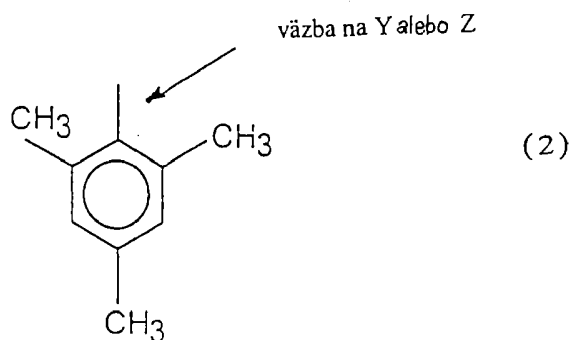
vázba na Z alebo Y

v ktorom:

každá zo skupín R^8 až R^{12} navzájom na sebe nezávisle predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu od jedného do štyridsiatic uhľikových atómov, halogenid, heteroatóm, skupinu obsahujúcu heteroatóm a obsahujúcu až štyridsať uhľikových atómov, vo výhodnom uskutočnení lineárnu, alebo rozvetvenú alkylovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhľikových atómov, vo výhodnom uskutočnení metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu, alebo butylovú skupinu, kde ľubovoľné dve skupiny R môžu vytvárať cyklickú skupinu a/alebo heterocyklickú skupinu. Tieto cyklické skupiny môžu byť aromatické.

Skupiny R^9 , R^{10} a R^{12} vo výhodnom uskutočnení navzájom na sebe nezávisle predstavujú metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu alebo butylovú skupinu (vrátane všetkých izomérov), v obzvlášť výhodnom uskutočnení potom skupiny R^9 , R^{10} a R^{12} predstavujú metylové skupiny a skupiny R^8 a R^{11} predstavujú atóm vodíka.

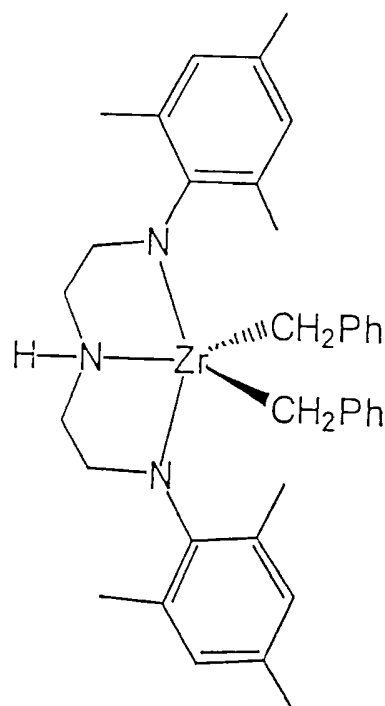
V obzvlášť výhodnom uskutočnení obe skupiny R^4 a R^5 predstavujú skupiny reprezentované vzorcom 2:



V uskutočnení podľa vynálezu potom symbol M predstavuje kov zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení zirkónium, titán alebo hafnium, v obzvlášť výhodnom uskutočnení zirkónium; každý zo symbolov L, Y a Z predstavuje dusík; každá zo skupín R^1 a R^2 predstavuje

skupinu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; R^3 predstavuje vodík a skupiny R^6 a R^7 nie sú prítomné.

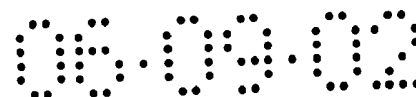
V obzvlášť výhodnom uskutočnení vynálezu je zlúčenina kovu obsahujúca prvok pätnástej skupiny periodickej sústavy reprezentovaná nasledujúcim vzorcom:



(zlúčenina I)

Symbol Ph v zlúčenine I predstavuje fenylovú skupinu.

Zlúčeniny kovov obsahujúcich prvok pätnástej skupiny periodickej sústavy sú v uskutočnení podľa vynálezu pripravované pomocou metód známych z doterajšieho stavu techniky, ako napríklad metód opísaných v dokumente EP 0 893 454 A1, v patente Spojených štátov amerických č. 5 889 128 a v odkazoch citovaných v tomto patente Spojených štátov amerických č. 5 889 128, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazové materiály. Patentová prihláška Spojených štátov amerických č. 09 / 312 878, podaná 17. Mája 1999, opisuje polymerizačný proces realizovaný v plynnej fáze, alebo v suspenzii pomocou bisamidového katalyzátora na nosiči, pričom táto prihláška je tu rovnako spomínaná ako odkazový materiál.



Výhodná priama syntéza týchto zlúčenín zahŕňa reakciu neutrálneho ligandu (pozri napríklad YZL alebo YZL' vo vzorci 1 alebo 2) so zlúčeninou $M^N X_N$ (M predstavuje kov tretej až štrnástej skupiny periodickej sústavy, n vyjadruje oxidačný stav kovu M, každý zo symbolov X predstavuje aniónovú skupinu, ako napríklad halogenid) v nekoordinačnom, alebo slabo koordinačnom rozpúšťadle, ako napríklad v étere, toluéne, xyléne, benzéne, metylénchloride a/alebo hexáne alebo ďalších rozpúšťadlách vykazujúcich teplotu varu vyššiu ako 60 °C, kde táto reakcia prebieha po dobu 24 hodín, alebo viac pri teplote pohybujúcej sa v rozmedzí od približne 20 °C do približne 150 °C (vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 20 °C do 100 °C), a takto vzniknutá zmes je následne spracovaná pomocou prebytku (ako napríklad pomocou štyroch alebo viacerých ekvivalentov) alkylačného činidla, ako napríklad metylmagnéziumbromidu v étere. Soli horčička sú potom odstránené filtráciou a komplex kovu sa izoluje pomocou štandardných metód.

V jednom z možných uskutočnení postupu podľa vynálezu, je zlúčenina kovu obsahujúca prvok pätnástej skupiny periodickej sústavy pripravená spôsobom zahrňujúcim reakciu neutrálneho ligandu (pozri napríklad YZL alebo YZL' vo vzorci 1 alebo 2) so zlúčeninou reprezentovanou vzorcom $M^N X_N$ (M predstavuje kov tretej až štrnástej skupiny periodickej sústavy, n vyjadruje oxidačný stav kovu M, každý zo symbolov X predstavuje aniónovú odštiepiteľnú skupinu) v nekoordinačnom, alebo slabo koordinačnom rozpúšťadle pri teplote približne 20 °C alebo viac, vo výhodnom uskutočnení pri teplote pohybujúcej sa v rozmedzí od 20 °C do 100 °C, kde sa vzniknutá zmes následne spracuje pomocou prebytku alkylačného činidla, pričom potom nasleduje regenerácia komplexu príslušného kovu. Vo výhodnom uskutočnení toto rozpúšťadlo vykazuje bod varu vyšší ako 60 °C a môže byť napríklad predstavované toluénom, xylénom, benzénom a/alebo hexánom. V ďalšom z možných uskutočnení toto rozpúšťadlo obsahuje éter a/alebo metylénchlorid, kde ktorákoľvek z týchto látok môže byť použitá vo výhodnom uskutočnení.

V uskutočnení podľa vynálezu môžu byť rovnako použité metalocénové zlúčeniny nesúce objemné ligandy (ďalej rovnako označované ako metalocény).

Medzi metalocénové zlúčeniny obsahujúce objemné ligandy je možné všeobecne zahrnúť polovičné sendvičové zlúčeniny, alebo plne sendvičové zlúčeniny nesúce jeden, alebo viac objemných ligandov naviazaných na prinajmenšom jeden atóm kovu. Typické metalocénové zlúčeniny nesúce objemné ligandy sú všeobecne opisované ako zlúčeniny obsahujúce jeden, alebo viac objemných ligandov a jednu, alebo viac odštiepiteľných skupín naviazaných na prinajmenšom jeden atóm kovu. Podľa jedného z výhodných uskutočnení je prinajmenšom jeden objemný ligand viazaný k atómu kovu pomocou η - väzby, v najvýhodnejšom uskutočnení je potom k atómu kovu viazaný pomocou η^5 - väzby.

Objemné ligandy sú všeobecne reprezentované jedným, alebo viacerými otvorenými, acyklickými alebo kondenzovanými kruhmi, alebo kruhovými systémami, alebo ich kombináciou. Tieto objemné ligandy, vo výhodnom uskutočnení kruhy, alebo kruhové štruktúry sa spravidla skladajú z atómov vybraných z trinástej až šestnástej skupiny periodickej sústavy prvkov, vo výhodnom uskutočnení zo skupiny atómov vybraných zo skupiny zahrňujúcej uhlík, dusík, kyslík, kremík, síru, fosfor, germánium, bór a hliník, alebo z kombinácie týchto prvkov. V najvýhodnejšom uskutočnení sa tieto kruhy, alebo kruhové štruktúry skladajú z uhlíkových atómov, ako napríklad v prípade cyklopentadienylových ligandov, alebo ligandových štruktúr cyklopentadienylového typu, alebo ligandových štruktúr pôsobiacich podobným spôsobom, ako napríklad pentadiénového, cyklooktatetraéndiylového alebo imidového ligandu, pričom tieto štruktúry sú uvedené iba ako príklady, ktoré nijako rozsah vynálezu neobmedzujú. Atóm kovu je vo výhodnom uskutočnení vybraný z tretej až pätnástej skupiny a z lantánidovej alebo aktínidovej rady periodickej sústavy prvkov. Tento kov je vo výhodnom uskutočnení predstavovaný prechodným kovom zo štvrtej až dvanástej skupiny periodickej sústavy, v obzvlášť výhodnom uskutočnení zo štvrtej, piatej alebo šiestej



skupiny periodickej sústavy, v najvýhodnejšom uskutočnení potom zo štvrtej skupiny periodickej sústavy.

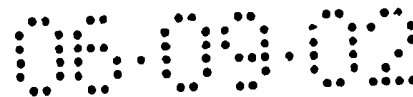
V jednom z uskutočnení vynálezu sú metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemný ligand reprezentované vzorcom:



v ktorom:

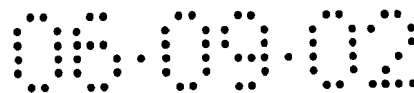
M predstavuje atóm kovu z periodickej tabuľky prvkov, kde tento kov môže byť vybraný z tretej, až dvanástej skupiny, alebo z lantánidovej alebo aktínidovej rady periodickej sústavy prvkov, vo výhodnom uskutočnení z prechodných kovov štvrtej, piatej alebo šiestej skupiny periodickej sústavy, v obzvlášť výhodnom uskutočnení zo štvrtej skupiny periodickej sústavy, pričom v najvýhodnejšom uskutočnení je kov M predstavovaný zirkóniom, hafniom, alebo titánom.

Objemné ligandy L^A a L^B sú reprezentované jedným, alebo viacerými otvorenými, acyklickými, alebo kondenzovanými kruhmi, alebo kruhovými systémami a môžu byť predstavované akýmkoľvek pridruženým ligandovým systémom, vrátane nesubstituovaných, alebo substituovaných cyklopentadienylových ligandov, alebo ligandov cyklopentadienylového typu a ligandov cyklopentadienylového typu substituovaných heteroatómom a/alebo obsahujúcich heteroatóm. Medzi príklady objemných ligandov je možné zahrnúť cyklopentadienylové ligandy, cyklopentafénantrenylové ligandy, indenylové ligandy, benzindenylové ligandy, fluórenylové ligandy, oktahydrofluórenylové ligandy, cyklooktatetraéndiylové ligandy, cyklopentacyklododecénové ligandy, azenylové ligandy, azulénové ligandy, pentalénové ligandy, azenylové ligandy, azulénové ligandy, pentalénové ligandy, fosfoyllové ligandy, fosfinimín (WO 99 / 40125), pyrolylové ligandy, pyrazolylové ligandy, karbazolylové ligandy, bórabenzenové ligandy a ďalšie podobné ligandy, vrátane hydrogénovaných verzií týchto ligandov, ako napríklad tetrahydroindenyllových ligandov, pričom

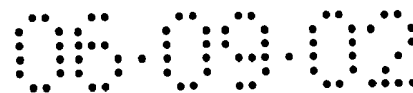


však týmto vymenovaním nie je rozsah možných použiteľných ligandov nijako obmedzený a uvedené ligandy sú iba príkladmi. V jednom z možných uskutočnení môžu byť ligandy L^A a L^B predstavované ľubovoľnou inou ligandovou štruktúrou schopnou vytvárať η - väzbu k atómu kovu M, vo výhodnom uskutočnení η^3 - väzbu k atómu kovu M, v najvýhodnejšom uskutočnení η^5 - väzbu k atómu kovu M. V ďalšom z možných uskutočnení je molekulová hmotnosť (MW) ligandov L^A alebo L^B väčšia ako 60 atómových hmotnostných jednotiek, vo výhodnom uskutočnení väčšia ako 65 atómových hmotnostných jednotiek. V ďalšom z možných uskutočnení môžu ligandy L^A a L^B zahŕňať jeden, alebo viac heteroatómov, ako napríklad atóm dusíka, kremíka, bóru, germánia, síry a fosforu v kombinácii s uhlíkovými atómami, aby tak bol vytvorený otvorený acyklický, alebo vo výhodnom uskutočnení kondenzovaný kruh, alebo kruhový systém, ako napríklad hetero - cyklopentadienylový prídavný ligand. Medzi ďalšie objemné ligandy L^A a L^B môžu byť zahrnuté objemné amidy, fosfidy, alkoxidy, aryloxidy, imidy, karbolidy, borolidy, profyríny, ftalokyamíny, koríny a ďalšie polyazomakrocyclické látky, čím však nie je výpočet týchto látok nijako obmedzený, pričom tieto látky sú uvedené iba ako príklady. Každý z ligandov L^A a L^B môže byť nezávisle predstavovaný rovnakým, alebo rozdielnym typom objemného ligandu, ktorý je naviazaný na atóm kovu M. Podľa jedného z uskutočnení vzorca (III), je prítomný iba jeden z ligandov L^A alebo L^B .

Každý ligand L^A a L^B môže byť navzájom na sebe nezávisle nesubstituovaný, alebo substituovaný kombináciou substitučných skupín R. Ako príklady týchto substitučných skupín R, je možné uviesť jednu alebo viac skupín vybraných zo súboru zahrňujúceho atóm vodíka, lineárne alebo rozvetvené alkylové skupiny, alkenylové skupiny, alkinylové skupiny, cykloalkylové skupiny, alebo arylové skupiny, acylové skupiny, aroylové skupiny, alkoxy skupiny, aryloxy skupiny, alkyltio skupiny, dialkylamínové skupiny, alkoxykarbonylové skupiny, aryloxykarbonylové skupiny, karbamoylové skupiny, alkylkarbamoylové alebo dialkylkarbamoylové skupiny, acyloxy - skupiny, acylamínové skupiny, aroylamínové skupiny, lineárne, rozvetvené alebo



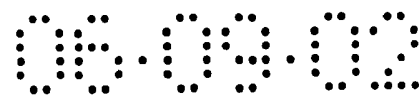
cyklické alkylénové skupiny, alebo taktiež kombinácie týchto látok, pričom však sú tieto substitučné skupiny uvedené iba ako príklady, čím nie je rozsah možných použiteľných substituentov nijako obmedzený. Vo výhodnom uskutočnení obsahujú substitučné skupiny R až päťdesiat nevodíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení potom od jedného do tridsať uhlíkových atómov, ktoré môžu byť rovnako substituované halogénmi, alebo heteroatómami, alebo podobnými inými skupinami, pričom sú však tieto skupiny uvedené iba ako príklady a rozsah možných použiteľných skupín týmto vymenovaním nie je nijako obmedzený. Ako príklady alkylových substituentov R, je možné uviesť metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu, butylovú skupinu, pentylovú skupinu, hexylovú skupinu, cyklopentylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu, benzylovú skupinu, alebo fenylovú skupinu a podobné iné skupiny, vrátane všetkých ich izomérov, ako napríklad terciárne butylové skupiny, izopropylové skupiny a podobné skupiny, pričom opäť tieto skupiny sú uvedené ako príklady a rozsah možných použiteľných skupín nie je týmto vymenovaním nijako obmedzený. Medzi ďalšie uhľovodíkové skupiny je možné zahrnúť fluórmetylové skupiny, fluóretylové skupiny, difluóretylové skupiny, jódpropylové skupiny, brómhexylové skupiny, chlórbenzylové skupiny a uhľovodíkovým zvyškom substituované organometaloidové skupiny, vrátane trimetylsilylovej skupiny, trimetylgermylovej skupiny, metyldietsilylovej skupiny a podobné ďalšie skupiny, halogénuhľovodíkovou skupinou substituované organometaloidové skupiny vrátane tris (trifluórmetyl) – silylovej skupiny, metyl – bis (difluórmetyl) silylovej skupiny, brómmetyldimetylgermylovej skupiny a podobných ďalších skupín, a ďalej disubstituované skupiny obsahujúce bór, vrátane napríklad dimetylbórovej skupiny, disubstituovanej pnictogénovej skupiny, vrátane dimetylamínovej skupiny, dimetylfosfínovej skupiny, difenylamínovej skupiny, metylfenylfosfínovej skupiny, a chalkogénovej skupiny, vrátane metoxyskupiny, etoxyskupiny, propoxyskupiny, fenoxyskupiny, metylsulfidovej skupiny a etylsulfidovej skupiny. Medzi nevodíkové substituenty R je možné zahrnúť atómy uhlíka, kremíka, bóru, hliníka, dusíka, fosforu, kyslíka, cínu, síry, germánia a podobných ďalších prvkov, vrátane olefinov, pričom ako príklady týchto olefinických zvyškov je možné uviesť olefinicky



nenasýtené substituenty zahrňujúce vinylom zakončené ligandy, ako je napríklad but – 3 – enylová skupina, prop – 2 – enylová skupina, hex – 5 – enylová skupina a podobné ďalšie skupiny, ktoré sú všetky uvedené iba ako príklady, pričom rozsah použiteľných podobných skupín nie je nijako obmedzený. Rovnako taktiež prinajmenšom dve skupiny R, vo výhodnom uskutočnení dve susedné skupiny R, sú spojené tak, aby vytvárali kruhovú štruktúru obsahujúcu od troch do tridsať atómov vybraných zo skupiny prvkov zahrňujúcich uhlík, dusík, kyslík, fosfor, kremík, germánium, hliník, bór alebo kombináciu týchto prvkov. Substitučná skupina R, ako je napríklad 1 – butanylová skupina, môže rovnako vytvárať uhlíkovú sigma väzbu s kovom M.

Ku kovu M môžu byť naviazané ďalšie ligandy, ako napríklad prinajmenšom jedna odštiepiteľná skupina Q. V jednom z možných uskutočnení je skupina Q predstavovaná monoaniónovým labilným ligandom naviazaným ku kovu M prostredníctvom sigma väzby. V závislosti na oxidačnom stave kovu hodnota n je 0, 1 alebo 2, takže vyššie uvedený vzorec (III) reprezentuje neutrálnu metalocénovú katalyzátorovú zlúčeninu nesúcu objemné ligandy.

Ako príklady ligandov Q je možné uviesť slabé zásady, ako napríklad amíny, fosfíny, étery, karboxyláty, diény, uhľovodíkové skupiny obsahujúce od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, hydridy, halogény, alebo podobné iné skupiny a taktiež kombinácie týchto skupín, pričom však týmto nie je výpočet možných použiteľných ligandov podľa vynálezu nijako obmedzený. V ďalšom z možných uskutočnení tvoria dve alebo viac skupín Q časť kondenzovaného kruhu, alebo kruhového systému. Medzi ďalšie príklady ligandov Q, je možné zahrnúť vyššie opísané substituenty pre skupiny R, vrátane cyklobutylovej skupiny, cyklohexylovej skupiny, heptylovej skupiny, tolylovej skupiny, trifluórmetylovej skupiny, tetrametylénovej skupiny, pentametylénovej skupiny, metylidénovej skupiny, metoxyskupiny, etoxyskupiny, propoxyskupiny, fenoxyskupiny, bis (N – metylanilid)ovej skupiny, dimetylamidovej skupiny, dimetylfosfidovej skupiny a podobných iných skupín.

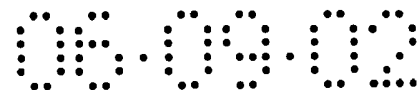


Dve skupiny L môžu byť pomocou skupiny A navzájom spojené mostíkovou väzbou, ako je definované ďalej.

Podľa jedného z možných uskutočnení podľa vynálezu je možné zahrnúť medzi metalocénové katalyzátorové zlúčeniny s objemnými ligandami podľa vynálezu zlúčeniny reprezentované všeobecným vzorcom (III), v ktorom ligandy L^A a L^B sú navzájom spojené pomocou prinajmenšom jednej mostíkovej skupiny A, takže príslušná zlúčenina je reprezentovaná všeobecným vzorcom IV:



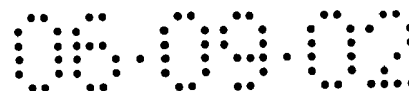
Tieto mostíkové zlúčeniny reprezentované vzorcom (IV) sú z doterajšieho stavu techniky známe ako metalocénové katalyzátorové zlúčeniny, nesúce objemné ligandy s mostíkovou štruktúrou. Symboly L^A , L^B , M, Q sú definované vyššie. Ako príklad mostíkovej skupiny A, je možné uviesť mostíkové skupiny obsahujúce prinajmenšom jeden atóm z trinástej až šestnástej skupiny periodickej tabuľky, často označovaný ako divalentný (dvojväzbová) zložka, pričom však týmto nie je rozsah možných použiteľných mostíkových skupín nijako obmedzený, ako napríklad prinajmenšom jeden atóm vybraný zo skupiny atómov zahrňujúcej uhlík, kyslík, dusík, kremík, hliník, bór, germánium a cín, alebo taktiež kombináciu týchto atómov, ktoré sú opäť uvedené iba ako príklady, pričom rozsah použiteľných atómov nie je týmto nijako obmedzený. Pri výhodnom uskutočnení obsahuje mostíková skupina A atóm uhlíka, kremíka alebo germánia, v najvýhodnejšom uskutočnení potom skupina A obsahuje prinajmenšom jeden atóm kremíka alebo prinajmenšom jeden atóm uhlíka. Mostíková skupina A môže rovnako obsahovať substitučné skupiny R definované vyššie, vrátane halogénov a železa. Ako príklady mostíkovej skupiny A je možné uviesť skupiny reprezentované všeobecnými vzorcami R'_2C , R'_2Si , $R'_2SiR'_2Si$, R'_2Ge , $R'P$, kde R' nezávisle predstavuje radikálovú skupinu, ktorou môže byť hydridová skupina, uhľovodíková skupina, substituovaná uhľovodíková skupina, halogénová uhľovodíková skupina,



substituovaná halogénovaná uhľovodíková skupina, uhľovodíkom substituovaná organometaloidná skupina, halogénovaným uhľovodíkom substituovaná organometaloidná skupina, disubstituovaný bór, disubstituovaný pnictogén, substituovaný chalkogén, alebo halogén, alebo môžu byť dve, alebo viac týchto skupín R' spojené tak, aby vytvorili kruh, alebo kruhový systém, pričom však týmto nie je rozsah možných použiteľných mostíkových skupín nijako obmedzený. Metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy s mostíkovou štruktúrou so všeobecným vzorcom (IV) obsahujú v jednom z možných uskutočnení dve, alebo viac mostíkových skupín a (EP 664 301 B1).

Podľa jedného z možných uskutočnení podľa vynálezu, sú metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy predstavované zlúčeninami u ktorých sú substituenty R, ktoré sú súčasťou objemných ligandov L^A a L^B so všeobecnými vzorcami (III) a (IV), substituované rovnakým, alebo rôznym počtom substituentov na každom z objemných ligandov. V ďalšom uskutočnení sú objemné ligandy L^A a L^B so všeobecnými vzorcami (III) a (IV) navzájom odlišné.

Ďalšie metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy a katalyzátorové systémy vhodné na použitie v rámci vynálezu, môžu obsahovať systémy opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 064 802, 5 245 819, 5 149 819, 5 243 001, 5 239 022, 5 276 208, 5 296 434, 5 521 106, 5 329 031, 5 304 614, 5 677 401, 5 723 398, 5 753 578, 5 854, 363, 5 856 547, 5 858 903, 5 859 158, 5 900 517 a 5 939 503 a v medzinárodných zverejnených patentových prihláškach WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 a WO 99/14221 a v európskych patentových prihláškach EP – A – 0 578 838, EP – A – 0 638 595, EP – B – 0 513 380, EP – A1 – 0 816 372, EP – A2 – 0 839 834, RP – B1 – 0 632 819, EP – B1 – 0 748 821 a EP – B1 – 0 757 996, kde všetky tieto dokumenty sú tu uvedené ako odkazové materiály.



Podľa jedného z možných uskutočnení podľa vynálezu je potom možné medzi metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy vhodné na použitie podľa vynálezu zahrnúť metalocénové zlúčeniny, nesúce jeden ligand s mostíkovým heteroatómom, alebo metalocénové zlúčeniny s mono – objemným ligandom. Tieto typy katalyzátorov a katalyzátorových systémov sú opísané napríklad vo zverejnených medzinárodných patentových prihláškach WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 a WO 99/20637 a v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 057 475, 5 096 867, 5 055 438, 5 198 401, 5 227 440 a 5 264 405 a v európskej patentovej prihláške EP – A – 0 420 436, kde všetky tieto dokumenty sú tu uvedené ako odkazové materiály.

Podľa tohto uskutočnenia je metalocénová katalyzátorová zlúčenina obsahujúca objemný ligand reprezentovaná vzorcom V:

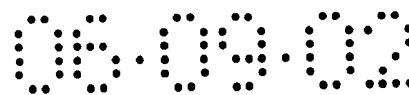


v ktorom:

M predstavuje atóm kovu z tretej až šiestej skupiny periodickej tabuľky prvkov, alebo kov vybraný zo skupiny aktínoidov a lantánoidov periodickej sústavy prvkov, pričom vo výhodnom uskutočnení M predstavuje prechodný kov zo štvrtej až dvanástej skupiny periodickej tabuľky prvkov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení prechodný kov zo štvrtej, piatej alebo šiestej skupiny periodickej tabuľky prvkov, v najvýhodnejšom uskutočnení prechodný kov zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky prvkov v akomkoľvek oxidačnom stave, najmä potom titán;

L^C predstavuje substituovaný alebo nesubstituovaný objemný ligand naviazaný na kov M;

J predstavuje skupinu naviazanú na kov M;



- A predstavuje skupinu naviazanú na kov M a na skupinu J;
- kde J predstavuje pomocný ligand heteroatómu;
- A predstavuje mostíkovú skupinu;
- Q predstavuje jednomocný aniónový ligand, a
- n predstavuje celé číslo, ktorého hodnota je 0, 1 alebo 2.

Ligand L^C a skupiny A a J vytvárajú vo vyššie uvedenom vzorci (V) kondenzovaný kruhový systém. V rámci daného uskutočnenia je ligand L^C vo všeobecnom vzorci (V) definovaný rovnakým spôsobom ako vyššie špecifikovaný ligand L^A , zatiaľ čo skupiny A, M a Q sú definované rovnakým spôsobom, ako vyššie vo všeobecnom vzorci (III).

Skupina J vo všeobecnom vzorci (V) predstavuje ligand obsahujúci heteroatóm, kde J predstavuje prvok s koordinačným číslom tri, ktorý patrí do pätnástej skupiny periodickej tabuľky, alebo prvok s koordinačným číslom dve, ktorý patrí do šiestnatej skupiny periodickej tabuľky. Skupina J vo výhodnom uskutočnení obsahuje atóm dusíka, fosforu, kyslíka alebo síry, v najvýhodnejšom uskutočnení atóm dusíka.

Metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy sú v uskutočnení podľa vynálezu predstavované komplexami heterocyklických ligandov, kde objemné ligandy, kruhy, alebo kruhové systémy zahŕňajú jeden, alebo viac heteroátomov, je možné uviesť prvky z trinástej až šiestnatej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení dusík, bór, síru, kyslík, hliník, kremík, fosfor a cín, pričom však týmto nie sú príklady uvedených atómov nijako obmedzené. Príklady týchto metalocénových katalyzátorových zlúčenín nesúcich objemné ligandy sú opísané vo zverejnených medzinárodných patentových prihláškach WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 a WO 98/22486, v európskej patentovej prihláške EP – A1 – 0 874 005 a ďalej v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 637 660, 5 539 124,



5 554 775, 5 756 611, 5 233 049, 5 744 417 a 5 856 258, kde všetky tieto dokumenty sú tu uvedené ako odkazové materiály.

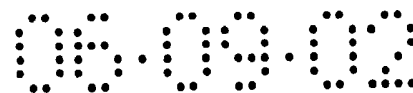
Podľa jedného z možných uskutočnení sú metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy predstavované komplexnými zlúčeninami známymi ako katalyzátory na báze komplexov prechodných kovov s bidentátnymi ligandami obsahujúcimi pyridínové, alebo chinolínové zložky, ako napríklad látky opísané v patentovej prihláške Spojených štátov amerických č. 09 / 103 620 podanej 23. Júna 1998, ktorá je tu uvedená ako odkazový materiál.

Podľa ďalšieho z možných uskutočnení sú metalocénové katalyzátorové zlúčeniny nesúce objemné ligandy predstavované zlúčeninami opísanými vo zverejnených medzinárodných patentových prihláškach WO 99 / 01481 a WO 98 / 42664, ktoré sú tu uvedené ako odkazové materiály.

Vo výhodnom uskutočnení je metalocénová katalyzátorová zlúčenina nesúca objemné ligandy predstavovaná komplexom kovu, v obzvlášť výhodnom uskutočnení prechodného kovu, objemného ligandu, vo zvlášť výhodnom uskutočnení substituovaného, alebo nesubstituovaného ligandu viazaného prostredníctvom π - väzby, a jednej alebo viacerých heteroalylových zložiek, ako sú napríklad komplexy opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 527 752 a 5 747 406 a v európskej patentovej prihláške EP – B1 – 0 735 057, ktoré sú tu všetky uvádzané ako odkazové materiály.

V obzvlášť výhodnom uskutočnení je ďalšia zlúčenina kovu, alebo druhá zlúčenina kovu predstavovaná metalocénovou katalyzátorovou zlúčeninou nesúcou objemné ligandy, ktorá je reprezentovaná všeobecným vzorcom VI:





v ktorom:

M predstavuje kov z tretej až šestnástej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení prechodný kov zo štvrtej až dvanástej skupiny periodickej tabuľky, v obzvlášť výhodnom uskutočnení prechodný kov zo štvrtej, piatej alebo šiestej skupiny periodickej tabuľky;

L^D je objemný ligand, ktorý je naviazaný na atóm kovu M; každá skupina Q je nezávisle naviazaná na kov M, a

Q_2 (YZ) vytvára ligand, vo výhodnom uskutočnení polydentálny ligand s jednotkovým nábojom;

A alebo Q predstavujú jednomocný aniónový ligand rovnako naviazaný na kov M;

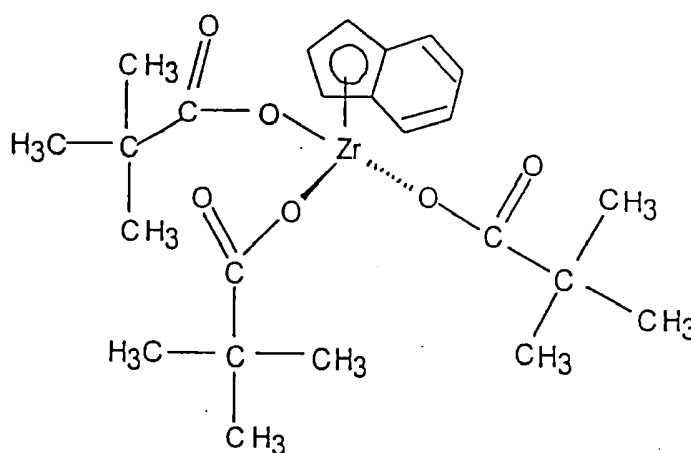
X predstavuje jednomocnú aniónovú skupinu, pokiaľ hodnota n je 2, alebo dvojmocnú aniónovú skupinu, ak hodnota n je 1;

N predstavuje číslo, ktorého hodnota je 1 alebo 2.

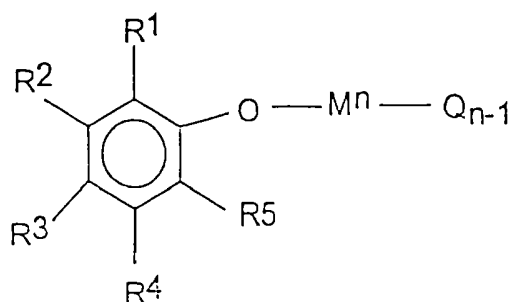
Skupiny L a M vo všeobecnom vzorci (VI) sú definované rovnakým spôsobom ako v prípade všeobecného vzorca (III). Skupina Q je definovaná rovnakým spôsobom ako v prípade vyššie uvedeného všeobecného vzorca (III), pričom vo výhodnom uskutočnení je skupina Q vybraná zo skupín zahrňujúcich – O -, - NR -, - CR₂ – a – S -; skupinu Y predstavuje buď uhlík, alebo síra; skupina Z je vybraná zo skupín zahrňujúcich – OR, - NR₂, - CR₃, - SR, - SiR₃, - PR₂, - H a substituovaných alebo nesubstituovaných arylových skupín, za predpokladu, že ak Q predstavuje skupinu – NR -, potom je Z vybrané zo skupín zahrňujúcich – OR, - NR₂ -, - SR, - SiR₃, - PR₂, a - H; skupina R je vybraná zo skupín obsahujúcich uhlík, kremík, dusík, kyslík a/alebo fosfor, kde vo výhodnom uskutočnení R predstavuje uhľovodíkovú skupinu obsahujúcu od jedného do dvadsať uhlíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení potom alkylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, alebo arylovú skupinu; n predstavuje celé číslo, ktorého hodnota sa pohybuje od jednej do štyroch, vo výhodnom uskutočnení od jednej do dvoch; X predstavuje jednomocnú

aniónovú skupinu, ak hodnota n je 2, alebo dvojmocnú aniónovú skupinu, ak hodnota n je 1; kde vo výhodnom uskutočnení predstavuje X karbamát, karboxylát, alebo inú heteroalylovú zložku opísanú kombináciou skupín Q , Y a Z .

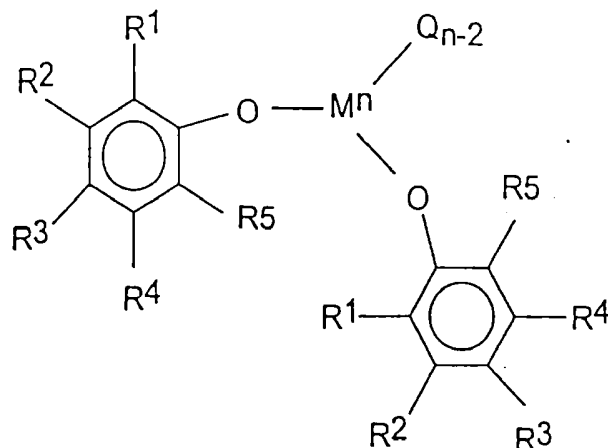
V obzvlášť výhodnom uskutočnení je metallocénová zlúčenina nesúca objemné ligandy predstavovaná nasledujúcim všeobecným vzorcom:



Ďalšia skupina katalyzátorov, ktoré sa môžu použiť v rámci postupu podľa vynálezu, zahŕňa jeden alebo viac katalyzátorov reprezentovaných nasledujúcimi vzorcami:



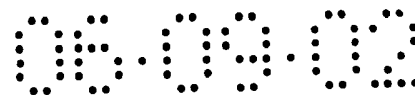
alebo



v ktorých:

R^1 predstavuje vodík, alebo skupinu obsahujúcu od štyroch do sto uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení terciárnu alkylovú skupinu, vo výhodnom uskutočnení alkylovú skupinu obsahujúcu od štyroch do dvadsať uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení terciárnu alkylovú skupinu obsahujúcu od štyroch do dvadsať uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení neutrálnu skupinu obsahujúcu od štyroch do sto uhlíkových atómov, kde táto skupina môže, alebo nemusí byť naviazaná na atóm kovu M ,

prinajmenšom jedna zo skupín R^2 až R^5 je skupinou obsahujúcou heteroatóm, zatiaľ čo zvyšok skupín R^2 až R^5 nezávisle predstavuje atóm vodíka, alebo skupinu obsahujúcu od jedného do sto uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení alkylovú skupinu obsahujúcu od štyroch do dvadsať uhlíkových atómov (vo výhodnom uskutočnení butylovú skupinu, izobutylovú skupinu, pentylovú skupinu, hexylovú skupinu, heptylovú skupinu, izohexylovú skupinu, oktylovú skupinu, izooktylovú skupinu, decylovú skupinu, nonylovú skupinu, dodecylovú skupinu), kde akákoľvek zo skupín R^2 až R^5 môže, alebo nemusí byť naviazaná na kov M ,

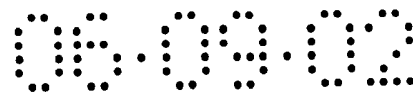


O predstavuje kyslík,

M predstavuje prechodný kov z tretej až desiatej skupiny, alebo kov zo skupiny lantánoidov, vo výhodnom uskutočnení kov zo štvrtej skupiny, v obzvlášť výhodnom uskutočnení titán, zirkónium, alebo hafnium,

n predstavuje valenčný stav kovu M, ktorý je vo výhodnom uskutočnení 2, 3, 4 alebo 5.

Q predstavuje alkylovú skupinu, halogénovú skupinu, benzylovú skupinu, amidovú skupinu, karboxylátovú skupinu, karbamátovú skupinu, tiolátovú skupinu, hydridovú skupinu, alebo alkoxidovú skupinu, alebo väzbu na skupinu R, obsahujúcu heteroatóm, ktorou môže byť ktorákoľvek zo skupín R¹ až R⁵. Skupina obsahujúca heteroatóm môže byť predstavovaná akýmkoľvek heteroatómom, alebo heteroatómom naviazaným na uhlík, kremík, alebo iný heteroatóm. Tieto heteroatómy vo výhodnom uskutočnení zahŕňajú bór, hliník, kremík, dusík, fosfor, arzén, cín, olovo, antimón, kyslík, selén a telúr. V obzvlášť výhodnom uskutočnení tieto heteroatómy zahŕňajú dusík, kyslík, fosfor a síru. V najvýhodnejšom uskutočnení potom tieto heteroatómy zahŕňajú kyslík a dusík. Heteroatóm samotný môže byť priamo viazaný k fenoxidovému kruhu, alebo môže byť viazaný k ďalšiemu atómu, alebo atómom, ktoré sú naviazané na fenoxidový kruh. Skupina obsahujúca heteroatóm, môže obsahovať jeden, alebo viac rovnakých, alebo rôznych heteroatómov. Vo výhodnom uskutočnení je možné medzi tieto skupiny obsahujúce heteroatóm zaradiť imínové skupiny, amínové skupiny, oxidové skupiny, fosfinové skupiny, éterové skupiny, keténové skupiny, oxazolínové heterocyklické skupiny, oxazolínové skupiny, tioéterové skupiny a podobné ďalšie skupiny. V obzvlášť výhodnom uskutočnení je potom možné medzi tieto skupiny obsahujúce heteroatóm zaradiť imínové skupiny. Akékoľvek dve susediace skupiny R môžu tvoriť kruhovú štruktúru, ktorú vo výhodnom uskutočnení predstavuje päťčlenný, alebo šesťčlenný kruh. Skupiny R potom podobne môžu vytvárať viackruhové štruktúry. Podľa jedného z možných uskutočnení ľubovoľné dve, alebo viac skupín R nevytvárajú päťčlenný kruh.



Tieto fenoxidové katalyzátory môžu byť aktivované pomocou aktivátorov, medzi ktoré je možné zahrnúť viackruhové štruktúry. Podľa jedného z možných uskutočnení ľubovoľné dve, alebo viacero skupín R nevytvára päťčlenný kruh.

Tieto fenoxidové katalyzátory môžu byť aktivované pomocou aktivátorov, medzi ktoré je možné zahrnúť alkylaluminiové zlúčeniny (ako napríklad dietylalumíniumchlorid), alumínoxány, modifikované alumínoxíny, nekoordináčny anióny, nekoordináčny anióny kovov, alebo metaloidov z trinástej skupiny periodickej tabuľky, bórany, bóritany a podobné látky. Ďalšie informácie týkajúce sa aktivátorov, sú uvedené v ďalšej časti venovanej aktivátorom.

Medzi bežné konvenčné typy katalyzátorov prechodných kovov patria katalyzátory typu Ziegler – Natta, vanádové katalyzátory a katalyzátory typu Phillips, ktoré sú v rámci doterajšieho stavu techniky dobre známe. Príklady týchto katalyzátorov sú katalyzátory Ziegler – Natta opísané v publikácii "*Ziegler – Natta Catalysts and Polymerizations*" (John Boor, Academic Press, New York, 1979). Príklady konvenčných typov katalyzátorov prechodných kovov sú rovnako diskutované v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 115 639, 4 077 904, 4 482 687, 4 564 605, 4 721 763, 4 879 359 a 4 960 741, kde všetky tieto dokumenty sú tu uvedené ako odkazové materiály. Medzi tieto bežne známe a používané konvenčné typy katalyzátorových zlúčenín na báze prechodných kovov, ktoré môžu byť použité v rámci tohto vynálezu, je možné zaradiť zlúčeniny prechodných kovov z tretej až sedemnásťtej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení štvrtej až dvanásťtej skupiny periodickej tabuľky, v obzvlášť výhodnom uskutočnení štvrtej až šiestej skupiny periodickej tabuľky prvkov.

Medzi tieto bežne známe a používané konvenčné typy katalyzátorov na báze prechodných kovov, je možné zaradiť zlúčeniny reprezentované všeobecným vzorcom:

MR_x

v ktorom:

M predstavuje kov z tretej až sedemnásťtej skupiny periodickej tabuľky, vo výhodnom uskutočnení zo štvrtej až šiestej skupiny periodickej tabuľky, v obzvlášť výhodnom uskutočnení zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky, v najvýhodnejšom uskutočnení titán;

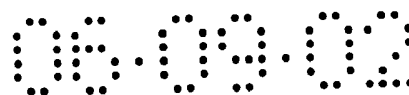
R predstavuje halogén, alebo hydrokarbyloxy – skupinu, a

x vyjadruje oxidačný stav kovu M.

Ako príklad skupiny R je možné uviesť alkoxykupinu, fenoxyskupinu, bromidovú skupinu, chloridovú skupinu a fluóridovú skupinu, pričom však týmto nie je vymenovanie použiteľných skupín R nijako obmedzené. Ako príklad bežných konvenčných typov katalyzátorov na báze prechodných kovov, v ktorých M predstavuje titán, je možné uviesť TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, TiCl₃ · 1/3 AlCl₃ a Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃, pričom však týmto nie je výpočet týchto typov katalyzátorov nijako obmedzený.

Konvenčné typy katalyzátorových zlúčenín prechodných kovov na báze horčík / titánových elektrón – donorových komplexov, ktoré sú vhodné na použitie v rámci vynálezu, sú opísané napríklad v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 302 565 a 4 302 566, ktoré sú tu uvedené ako odkazové materiály. V obzvlášť výhodnom uskutočnení je použitý MgTiCl₆ (etylacetát) – derivát.

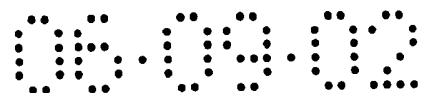
V patentovej prihláške Veľkej Británie č. 2 105 355 a v patente Spojených štátov amerických č. 5 317 036, ktoré sú tu uvedené ako odkazové materiály, sa opisujú rôzne vanádové katalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu. Ako príklad týchto vanádových katalyzátorových zlúčenín konvenčného typu je možné uviesť vanadyltrihalogenid, alkoxyhalogenidy a alkoxydy, ako



napríklad VOCl_3 , $\text{VOI}_2(\text{Obu})$, kde Bu = butyl, a $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; tetrahalogenid vanádu a alkoxyhalogenidy vanádu, ako napríklad VCl_4 a $\text{VCl}_3(\text{Obu})$; acetylacetonáty a chlóracetylacetonáty vanádu a vanadylu, ako napríklad $\text{V}(\text{AcAc})_3$ a $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$, kde (AcAc) predstavuje acetylacetonát, pričom však týmto nie je výpočet použiteľných vanádových katalyzátorových zlúčenín konvenčného typu nijako obmedzený. Medzi vanádové katalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu použité vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu je možné zaradiť VOCl_3 , VCl_4 a $\text{VOCl}_2 - \text{OR}$, kde R predstavuje uhľovodíkový zvyšok, vo výhodnom uskutočnení alifatický, alebo aromatický uhľovodíkový zvyšok obsahujúci od jedného do desať uhlíkových atómov, ako napríklad etylová skupina, fenylová skupina, izopropylová skupina, butylová skupina, propylová skupina, n – butylová skupina, izo – butylová skupina, terc – butylová skupina, hexylová skupina, cyklohexylová skupina, naftylová skupina, atď., a acetylacetonáty vanádu.

Medzi bežne používané a známe konvenčné typy katalyzátorových zlúčenín na báze chrómu, často označované ako katalyzátory Phillipsovho typu, vhodné na použitie v rámci tohto vynálezu, je možné zaradiť oxid chrómový, chromocén, silylchróman, chromylchlorid (CrO_2Cl_2), chróm – 2 – etylhexanoát, chróm – acetylacetonát ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) a podobné ďalšie látky. Ako príklad týchto látok, ktoré však nijako neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu, je možné uviesť zlúčeniny uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 3 709 853, 3 709 954, 3 231 550, 3 242 099 a 4 077 904, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazové materiály.

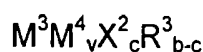
Ďalšie katalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu na báze prechodného kovu a katalyzátorové systémy vhodné na použitie v rámci tohto vynálezu sú opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 124 532, 4 302 565, 4 302 566, 4 376 062, 4 379 758, 5 066 737, 5 763 723, 5 849 655, 5 852 144, 5 854 164 a 5 869 585 a v európskych patentových prihláškach EP – A2 0 416 815 A2 a EP – A1 0 420 436, ktoré sú tu uvedené ako odkazové materiály.



Medzi ďalšími katalyzátormi môžu byť zahrnuté kationové katalyzátory, ako napríklad AlCl_3 a katalyzátory na báze kobaltu, železa, niklu a paládia, ktoré sú z doterajšieho stavu techniky dobre známe. Príklady týchto katalyzátorov sú uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 3 487 112, 4 472 559, 4 182 814 a 4 689 437, ktoré sú všetky uvedené ako odkazové materiály.

Tieto katalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu na báze prechodného kovu sú s výnimkou niektorých konvenčných typov katalyzátorových zlúčenín na báze chrómu spravidla aktivované pomocou jedného, alebo viacerých kokatalyzátorov konvenčného typu, ktoré sú tu opísané v ďalšom opise.

Bežne používané a známe kokatalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu pre vyššie uvedené katalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu na báze prechodného kovu môžu byť reprezentované všeobecným vzorcom



v ktorom:

M^3 predstavuje kov z prvej až tretej a dvanástej až trinástej skupiny periodickej tabuľky prvkov;

M^4 predstavuje kov z prvej skupiny periodickej tabuľky prvkov;

v predstavuje číslo, ktorého hodnota sa pohybuje od 0 do 1;

každá zo skupín X^2 predstavuje ťubovoľný halogén;

c predstavuje číslo, ktorého hodnota sa pohybuje od 0 do 3;

každá zo skupín R^3 predstavuje jednoväzbový uhľovodíkový zvyšok, alebo vodík;

b predstavuje číslo, ktorého hodnota sa pohybuje od 1 do 4; pričom platí, že b mínus c je prinajmenšom 1.

Ďalšie organokovové kokatalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu pre vyššie uvedené katalyzátory konvenčného typu na báze prechodného kovu zodpovedajú všeobecnému vzorcu:



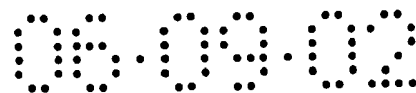
v ktorom:

M^3 predstavuje kov z IA, IIA, IIB, alebo IIIA skupiny periodickej tabuľky, ako je napríklad lítium, sodík, berýlium, bárium, bór, hliník, zinok, kadmium a gálium;

k predstavuje číslo rovné 1, 2 alebo 3, v závislosti na mocnenstve M^3 , kde táto valencia zvyčajne naopak závisí na konkrétnej skupine, ku ktorej M^3 patrí; a

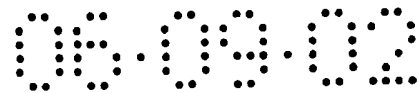
každá zo skupín R^3 môže byť predstavovaná akýmkoľvek jednoväzbovým uhľovodíkovým zvyškom.

Ako príklady týchto organokovových kokatalyzátorových zlúčení konvenčného typu vhodných na použitie v kombinácii s vyššie opísanými katalyzátorovými zlúčeninami konvenčného typu, ktoré však nijako neobmedzujú rozsah možných použiteľných kokatalyzátorových zlúčení v postupe podľa vynálezu, je možné uviesť metyllítium, butyllítium, dihexylortuť, butylhorčík, dietylkadmium, benzyldraslík, dietylzínok, tri – n – butylhliník, diizobutyletylbór, dietylkadmium, di – n – butylzinok a tri – n – amylbór, najmä potom alkylové deriváty hliníka, ako napríklad trihexylhliník, trietylhliník, trimetylhliník, a triizobutylhliník. Medzi ďalšie kokatalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu je možné zaradiť monoorganohalogenidy a hydridy kovov z druhej skupiny periodickej tabuľky a monoorganohalogenidy, alebo diorganohalogenidy a hydridy kovov z tretej až trinástej skupiny periodickej



tabuľky. Ako príklady týchto kokatalyzátorových zlúčenín konvenčného typu, ktoré však nijako neobmedzujú vymenovanie možných použiteľných kokatalyzátorových zlúčenín v postupe podľa vynálezu, je možné uviesť diizobutylalumíniumbromid, izobutylbórdichlorid, metylmagnéziumchlorid, etylberýliumchlorid, etylbromid vápnika, diizobutylalumínumhydrid, metylhydrid kadmia, dietylbórhydrid, hexylberýliumhydrid, metylhydrid kadmia, dietylbórhydrid, hexylberýliumhydrid, dipropylbórhydrid, oktylmagnéziumhydrid, butylhydrid zinku, dichlórborhydrid, dibrómalumínumhydrid a brómkadmiumhydrid. Tieto bežne používané organokovové kokatalyzátorové zlúčeniny konvenčného typu sú odborníkom z danej oblasti techniky dobre známe, pričom ucelenejšiu diskusiu k týmto zlúčeninám je možné nájsť v patentoch Spojených štátov amerických č. 3 221 002 a 5 093 415, ktoré sú tu spomenuté ako odkazové materiály.

Katalyzátory, vo výhodnom uskutočnení zlúčenina kovu z pätnástej skupiny periodickej tabuľky a/alebo tu opísané metalocénové katalyzátory, sú vo výhodnom uskutočnení kombinované s jedným, alebo viacerými aktivátormi, aby tak bol vytvorený katalyzátorový systém, na polymerizáciu olefínov. Vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu medzi tieto aktivátory patria alkylové zlúčeniny hliníka (ako napríklad dietylalumínumchlorid), alumínoxány, modifikované alumínoxány, nekoordinované anióny, nekoordinované anióny kovov, alebo metaloidov z trinástej skupiny periodickej tabuľky, bórany, bórity a podobné látky. V uskutočnení podľa vynálezu sa môže použiť alumínoxán, alebo modifikovaný alumínoxán, ako aktivátor a/alebo môžu byť použité ionizačné aktivátory, neutrálne, alebo iónové, ako napríklad tri (n – butyl) amónium – tetrakis (pentafluórfenyl) bór, alebo trisperfluórfenylbór predstavujúce metaloidový prekursor, ktorý ionizuje neutrálnu metalocénovú zlúčeninu. Medzi ďalšie vhodné zlúčeniny je možné zaradiť trifenylbór, trietylbor, tri – n – butylamóniumtetraetylboritan, triarylboran a podobné látky.

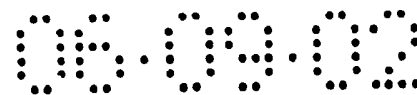


Medzi ďalšie vhodné zlúčeniny patria taktiež hlinitanové soli.

Vo výhodnom uskutočnení sú modifikované alumínoxány kombinované s katalyzátormi, aby sa tak vytvoril katalyzátorový systém. Vo výhodnom uskutočnení je kombinovaný MMAO3A (modifikovaný metylalumínoxán v heptáne, komerčne dodávaný spoločnosťou Akzo Chemicals, Inc. pod obchodným označením Modified Metylalumoxane – typ 3A, chránený pod patentovým číslom US 5 041 584) s prvou a druhou zlúčeninou kovu, aby sa tak vytvoril katalyzátorový systém.

Existuje veľa metód na prípravu alumínoxánu a modifikovaných alumínoxánov, pričom ako príklad týchto metód, ktorými však vymenovanie použiteľných postupov nie je nijako obmedzené, je možné uviesť postupy opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 665 208, 4 952 540, 5 091 352, 5 206 199, 5 204 419, 4 874 734, 4 924 018, 4 908 463, 4 968 827, 5 308 815, 5 329 032, 5 248 801, 5 235 081, 5 157 137, 5 103 031, 5 391 793, 5 391 529, 5 041 584, 5 693 838, 5 731 253, 5 041 584 a 5 731 451, v európskych patentových prihláškach EP – A – 0 561 476, EP – B1 – 0 279 586 a EP – A – 0 594 218 a vo zverejnenej medzinárodnej patentovej prihláške WO 94 / 10180, kde sú všetky tieto dokumenty uvedené ako odkazové materiály.

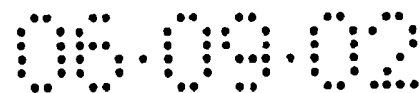
Ionizačné zlúčeniny môžu obsahovať aktívny protón, alebo niektorý iný katión spojený, ale nekoordinovaný so zvyšným iónom, alebo iba koordinovaný so zvyšným iónom ionizačnej zlúčeniny. Tieto zlúčeniny a zlúčeniny im podobné, ktorými však vymenovanie možných použiteľných zlúčenín uvedeného typu nie je nijako obmedzené, sú opísané v európskych patentových prihláškach EP – A – 0 570 982, EP – A – 0 520 732, EP – A – 0 495 375, EP – A – 0 426 637, EP – A – 500 944, EP – A – 0 277 003 a EP – A – 0 277 004 a v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 153 157, 5 198 401, 5 066 741, 5 206 197, 5 241 025, 5 387 568, 5 384 299, 5 502 124 a 5 643 847, kde všetky tieto dokumenty sú tu uvedené ako odkazové materiály. Medzi ďalšími aktivátormi môžu byť zahrnuté látky opísané v zverejnenej medzinárodnej patentovej prihláške WO 98 / 07515, ako napríklad tris (2, 2', 2''- nonafluórgifenyly) fluórhlinitan, ktorá je tu uvedená ako odkazový materiál. V



rámci vynálezu sú rovnako zvažované kombinácie aktivátorov, ako napríklad kombinácie aluminoxánov a ionizačných aktivátorov, ktoré sú tu opísané napríklad vo zverejnených medzinárodných patentových prihláškach WO / 07928 a WO / 95 / 14044 a v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 153 157 a 5 453 410, kde všetky tieto dokumenty sú tu uvedené ako odkazové materiály. Uvažuje sa taktiež aj o spôsoboch aktivácie, ako napríklad využitie radiácie a podobných metódach, ako aktivátorov na účely tohto vynálezu.

Ak sú použité dva rôzne katalyzátory, môžu byť prvá katalyzátorová zlúčenina a druhá katalyzátorová zlúčenina kombinované v molárnych pomeroch pohybujúcich sa v rozmedzí od 1 : 1000 do 1000 : 1, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 1 : 99 do 99 : 1, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 10 : 90 do 90 : 10, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 20 : 80 do 80 : 20, prípadne v rozmedzí od 30 : 70 do 70 : 30, v najvýhodnejšom uskutočnení v rozmedzí od 40 : 60 do 60 : 40. Konkrétny zvolený pomer bude závisieť od požadovaného konečného produktu a/alebo od spôsobu aktivácie. Jedna z praktických metód určenia najlepšieho pomeru na získanie požadovaného polyméru spočíva v zahájení daného procesu pri pomere 1 : 1, zmeraní požadovanej vlastnosti vo vytvorenom produkte a následnom zodpovedajúcom prenastavení tohto pomeru.

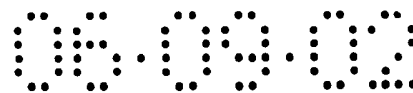
V jednom z výhodných uskutočnení, pri použití zlúčeniny so všeobecným vzorcom I a indenylzirkónium – tris – pivalátu, kde sú obe látky aktivované pomocou rovnakého aktivátora, sú percentuálne hmotnostné zastúpenia vzťahujúce sa na hmotnosť týchto dvoch katalyzátorov, ale nie už aktivátorov, alebo akéhokoľvek nosičového materiálu, rozložené tak, že zastúpenie zlúčeniny so všeobecným vzorcom I sa pohybuje v rozmedzí od 10 % do 95 % hmotnostných, zatiaľ čo zastúpenie indenylzirkónium – tris – pivalátu sa pohybuje v rozmedzí od 5 % do 90 % hmotnostných, pričom vo výhodnom uskutočnení sa zastúpenie zlúčeniny I pohybuje v rozmedzí od 50 % do 90 % hmotnostných, zatiaľ čo zastúpenie indenylzirkónium – tris – pivalátu sa pohybuje v rozmedzí od 10 % do 50 % hmotnostných, pričom v obzvlášť výhodnom uskutočnení sa zastúpenie zlúčeniny I pohybuje v rozmedzí od 60 %



do 80 % hmotnostných, zatiaľ čo zastúpenie indenylzirkónium – tris – pivalátu sa pohybuje v rozmedzí od 40 % do 20 % hmotnostných. V obzvlášť výhodnom uskutočnení je indenylzirkónium – tris – pivalát aktivovaný pomocou metylalumínoxánu, potom kombinovaný so zlúčeninou I a následne nastrekovaný do reaktora.

Viaczložkové katalyzátorové systémy s podobnou aktivitou a/alebo s podobnými rozpadovými rýchlosťami poskytujú cestu pre polymerizáciu olefínov, kde môže byť zmiernený efekt doby zdržania katalyzátora v reaktore. Tieto katalyzátory vo výhodnom uskutočnení vykazujú pri meraní pomocou rozpadového modelu podobnú rozpadovú rýchlosť, či sa už jedná o reakciu prvej, alebo vyššej rady. Rozpadové rýchlosti, alebo pri alternatívnom vyjadrení polčasy rozpadu katalyzátora, sa pohybujú vo vzájomnom rozmedzí približne 40 %, vo výhodnom uskutočnení vo vzájomnom rozmedzí približne 20 %, v obzvlášť výhodnom uskutočnení vo vzájomnom rozmedzí 10 % až 0 %. Hodnota 0 % tu vyjadruje v zásade rovnakú rýchlosť. Rozpadová konštanta (K_d) je stanovená prevádzkovaním reaktora pri nastavených podmienkach, odstavení prísunu katalyzátora, alebo pri udržovaní ostatných vstupných prúdov. Potom sa reaktor nechá tak, aby dosiahol rovnovážny stav. V priebehu tejto doby dôjde k vytvoreniu lôžka a je možné skonštruovať závislosť hmotnosti tohto lôžka na čase. Za predpokladu rozpadového chovania prvej rady, sa dá vypočítať rozpadová konštanta. Ak je želané porovnávať dva, alebo viac katalyzátorov, opakuje sa vyššie špecifikovaná procedúra pre presne rovnaké reaktorové podmienky.

Je známe, že rozpadové charakteristiky môžu byť ovplyvnené teplotou, tlakom monoméru, typom a koncentráciou komonoméru, vodíkom, aditívami, modifikátormi, a ďalšími katalyzátormi, katalytickými jedmi, alebo nečistotami v prúde plynu, prítomnosťou kondenzačných činidiel, alebo prevádzkovaním v kondenzačnom režime.

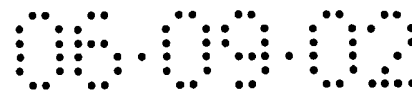


V dôsledku tejto skutočnosti potom jeden, alebo oba z katalyzátorov môžu vykazovať rýchly rozpad, takže sú v normálnom rozmedzí prevádzky reaktora relatívne necitlivé na efekty doby zdržania. Na základe rozpadových rýchlostí príslušných katalyzátorov je možné vypočítať, do akej miery sa môžu rozpadové rýchlosti medzi týmito katalyzátormi odlišovať, aby tak pri zmenách doby zdržania bolo kolísanie charakteristík polyméru v reaktore relatívne malé.

V ďalšom z možných uskutočnení postupu podľa vynálezu sa zvolí prvý katalyzátor, alebo ak je tento katalyzátor použitý samotný, potom dochádza k vytváraniu polyméru s vysokým hmotnostným priemerom molekulovej hmotnosti (ako napríklad s hmotnosťou vyššou ako 100 000, vo výhodnom uskutočnení vyššou ako 150 000, v obzvlášť výhodnom uskutočnení vyššou ako 200 000, prípadne vyššou ako 250 000, alebo dokonca vyššou ako 300 000) a ďalej sa zvolí druhý katalyzátor, alebo ak je tento katalyzátor použitý samotný, potom dochádza k vytváraniu polyméru s nízkou molekulovou hmotnosťou (ako napríklad s hmotnosťou nižšou ako 80 000, vo výhodnom uskutočnení nižšou ako 70 000, prípadne nižšou ako 60 000, v obzvlášť výhodnom uskutočnení nižšou ako 50 000, prípadne nižšou ako 40 000, alebo dokonca nižšou ako 30 000, kde vo výhodnom uskutočnení je táto hmotnosť nižšia, ako 20 000 a vyššia ako 5 000, v obzvlášť výhodnom uskutočnení nižšia ako 20 000 a vyššia ako 10 000).

Vo výhodnom uskutočnení tento druhý katalyzátor produkuje polyolefín, vykazujúci nižšiu molekulovú hmotnosť ako tento prvý katalyzátor, ak sú oba polyolefíny polymerované nezávisle v identických systémoch.

Ak sa použijú tri alebo viac katalyzátorov, je možné odhadnúť a kontrolovať polymerizačný pomer viaczložkového katalyzátora tým, že sú vytvárané odchýlky v rýchlosti privádzania jedného, alebo oboch nastrekových katalyzátorových vstupných prúdov do polymerizačného reaktora, pričom sa uskutočňuje meranie zmeny vyrobeného množstva polyméru. Postup podľa vynálezu je užitočný najmä v prípade, keď sú katalyzátory prvково nerozlišiteľné, ale môžu byť použité spolu s ďalšími systémami. Postup podľa vynálezu je použiteľný najmä v systémoch, kde sa relatívne množstvo každého

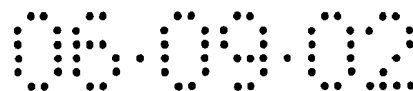


katalyzátora môže ľahko meniť, ako v prípade privádzania v roztoku, alebo hybridného privádzania v roztoku.

Zmena v nastrekovanom katalyzátorovom vstupnom prúde je menšia ako 40 %, vo výhodnom uskutočnení menšia ako 15 %, pričom v najvýhodnejšom uskutočnení sa táto zmena pohybuje v rozmedzí od približne 5 % do 10 %. Existujú sprievodné zmeny v zložení polymerizačného rozdelenia, tieto zmeny sú ale relatívne malé a môžu byť nedôležité, pretože časový rámec na pozorovanie zmien vo vyrobenom množstve môže byť krátky vo vzťahu k dobe zdržania v reaktore. Zmena v zložení polyméru je zriedená.

Vyrobené množstvo nemusí byť priamo zisťované, ale môže byť matematicky odhadnuté, ak je toto množstvo približne 30 % až 80 % jeho konečnej hodnoty, odvodennej od teoretickej odozvy CSTR (kontinuálny miešaný reaktor) na skokovú zmenu.

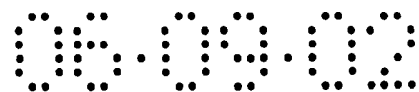
Najjednoduchšia situácia nastáva v prípade katalyzátora s veľmi rýchlym rozpadom, kde sú efekty doby zdržania nevýznamné (aj keď rýchlosť rozpadu môže byť ľahko stanovaná pomocou jednoduchého vzorca). Na ilustráciu sa dá uvažovať o príklade, keď sú katalyzátory A a B privádzané pri pomere 50 : 50, pričom sa vytvára 10 000 pph polymérneho produktu. Potom sa zvýši množstvo privádzaného katalyzátora A o 10 %, zatiaľ čo privádzanie katalyzátora B sa udržiava na konštantnej úrovni, takže rozdeľovací pomer vstupných prúdov teraz dosahuje 55 : 50. Výrobná rýchlosť sa zvýši z 10 000 pph na 10 500 pph. Rozdiel 5000 pph môže byť prisúdený 10 % nárastu množstva katalyzátora A, takže pôvodné množstvo polyméru produkovaného katalyzátorom A bolo 5000 pph, zatiaľ čo nová hodnota je 5500 pph. Východiskový rozdeľovací pomer polyméru bol 50 : 50, zatiaľ čo nová hodnota rozdeľovacieho pomeru bola 55 : 50. (V tomto príklade sa u katalyzátora predpokladala rovnaká aktivita, ale uvedená rovnica je použiteľná taktiež pre ďalšie systémy).



Množstvá privádzaného katalyzátora, alebo jedného alebo oboch katalyzátorov môžu byť konštantným spôsobom narušované malými množstvami kontinuálne sa vyskytujúcimi okolo cieľového rozdeľovacieho pomeru (vyššími, alebo nižšími) tak, aby cieľom bola vždy čistá polymerizačná kompozícia. V tomto prípade sa vyvolá skoková zmena a následne sa zmeria odozva. Prevádzkovanie systému zahŕňa aktualizovanú hodnotu vychádzajúcu zo zmeraného rozdeľovacieho pomeru, aby tak boli zohľadnené zmeny v produktivite a rozpadovej rýchlosti katalyzátora.

Modely produktivity katalyzátora zahŕňajú účinky teploty, doby zdržania, parciálneho tlaku monoméru, typu a koncentrácie komonoméru, koncentrácie vodíka, nečistôt, inertných látok, ako napríklad izopentánu, a/alebo prevádzkovanie v kondenzačnom režime, alebo blízko tohto režimu môžu byť použité pre každú zložku oddeleného pridávania vo viaczložkovom polymerizačnom systéme na kontrolu rozdeľovacieho pomeru polymerizačnej frakcie. V reakcii na zmeny v premenných veličinách môžu byť nastavené nastrekované množstvá privádzaných vstupných zložiek katalyzátorov. Napríklad zmena v dobe zdržania môže byť kompenzovaná na základe vopred uskutočnenej kontroly, pomocou ktorej sa automaticky nastavuje nastrekované množstvo privádzaných vstupných katalyzátorových prúdov na novú cieľovú hodnotu. Účinky teploty, parciálneho tlaku a ďalších premenných veličín môžu byť rovnako kompenzované pomocou vopred stanovenej hodnoty nástreku vstupného prúdu.

Tieto modely sa môžu rovnako použiť na kontrolu daného procesu, ktorý vychádza zo zmeraných frakcií rozdeleného polyméru. Pomocou týchto modelov môže byť napríklad na základe zmeraného rozdelenia nastavený parciálny tlak etylénu. Rovnako môže byť nastavená koncentrácia inertnej látky, ktorá ovplyvňuje produktivitu jedného katalyzátora viac, ako produktivitu druhého (ako napríklad izopentánu v dôsledku jeho predpokladaného chladiaceho efektu).

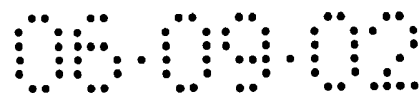


Množstvo nastrekovaného katalyzátorového prúdu by najčastejšie malo byť nastavované tak, aby sa merané rozdelenie polyméru blížilo cieľovej hodnote. Účinky rozpadu katalyzátora a doby zdržania tvoria časť modelu, takže je možné kontrolovať aj použitie katalyzátora s významnými alebo rozdielnymi rozpadovými rýchlosťami.

Tento vynález je použiteľný v polymerizačných procesoch realizovaných v plynnej fáze s nastrekovaním roztoku, alebo kvapaliny.

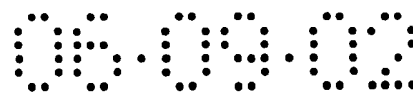
Kombinované katalyzátory a aktivátor sú všeobecne kombinované v pomeroch pohybujúcich sa v rozmedzí od približne 1000 : 1 do približne 0,5 : 1. Vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu sú katalyzátory a aktivátor kombinované v pomere pohybujúcom sa v rozmedzí od približne 300 : 1 do približne 1 : 1, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od približne 150 : 1 do približne 1 : 1, pričom pre bórany, bóritany, hlinitany, atď., sa tento pomer vo výhodnom uskutočnení pohybuje v rozmedzí od približne 1 : 1 do približne 10 : 1, zatiaľ čo pre alkylové zlúčeniny hliníka (ako je napríklad dietylalumíniumchlorid kombinovaný s vodou), sa tento pomer vo výhodnom uskutočnení pohybuje v rozmedzí od približne 0,5 : 1 do približne 10 : 1.

Katalyzátory môžu byť kombinované v molárnych pomeroch pohybujúcich sa v rozmedzí od 1 : 1000 do 1000 : 1, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 1 : 99 do 99 : 1, prípadne v rozmedzí od 10 : 90 do 90 : 10, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 20 : 80 do 80 : 20, prípadne v rozmedzí od 30 : 70 do 70 : 30, v najvýhodnejšom uskutočnení v rozmedzí od 40 : 60 do 60 : 40. Konkrétny zvolený pomer bude závisieť na požadovanom konečnom produkte a/alebo na spôsobe aktivácie. Jedna z praktických metód určenia najlepšieho pomeru na získanie požadovaného polyméru spočíva v zahájení daného procesu pri pomere 1 : 1, zmeraní požadovanej vlastnosti vo vytvorenom produkte a následnom zodpovedajúcom prenastavení tohto pomeru.



V jednom z výhodných uskutočnení, pri použití zlúčeniny I a indenylzirkónium – tris – pivalátu, kde sú obe látky aktivované pomocou rovnakého aktivátora, sú percentuálne hmotnostné zastúpenia vzťahujúce sa na hmotnosť týchto dvoch katalyzátorov, ale nie už aktivátorov, alebo akéhokoľvek nosiča, rozložené tak, že zastúpenie zlúčeniny I sa pohybuje v rozmedzí od 10 % do 95 % hmotnostných, zatiaľ čo zastúpenie indenylzirkónium – tris – pivalátu sa pohybuje v rozmedzí od 5 % do 90 % hmotnostných, pričom vo výhodnom uskutočnení sa zastúpenie zlúčeniny I pohybuje v rozmedzí od 50 % do 90 % hmotnostných, zatiaľ čo zastúpenie indenylzirkónium – tris – pivalátu sa pohybuje v rozmedzí od 10 % do 50 % hmotnostných, kde sa v obzvlášť výhodnom uskutočnení zastúpenie zlúčeniny I pohybuje v rozmedzí od 60 % do 80 % hmotnostných, zatiaľ čo zastúpenie indenylzirkónium – tris – pivalátu sa pohybuje v rozmedzí od 40 % do 20 % hmotnostných. V obzvlášť výhodnom uskutočnení je indenylzirkónium – tris – pivalát aktivovaný pomocou metylaluminoxánu, potom skombinovaný so zlúčeninou I a následne vstrekaný do reaktora.

Katalyzátory a aktivátor sú vo výhodnom uskutočnení privedené do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo do reaktora pre reakcie v suspenzii v kvapalnom nosiči, vo výhodnom uskutočnení potom vo forme roztoku. Katalyzátor a aktivátor môžu byť privedené oddelene, alebo spoločne a môžu byť kombinované bezprostredne pred vstupom do reaktora, alebo môžu byť kontaktované počas dlhších časových úsekov pred vstupom do reaktora. Medzi nosičové materiály patria kvapaliny, ktoré neovplyvňujú výrazne nepriaznivým spôsobom aktivitu katalyzátorov. Medzi kvapalné nosičové materiály vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu patria alkány, vo výhodnom uskutočnení propán, bután, izobután, pentán, hexán, xylén, heptán, toluén, cyklohexán, izopentán, oktén, alebo zmesy týchto látok, pričom v obzvlášť výhodnom uskutočnení medzi tieto nosičové materiály patria izopentán a/alebo hexán.



Katalyzátorový systém, katalyzátory a/alebo aktivátor sú vo výhodnom uskutočnení privedené do reaktora vo forme jedného, alebo viacerých roztokov. Podľa jedného z možných uskutočnení postupu podľa vynálezu je roztok aktivovanej zlúčeniny kovu v alkáne, ako napríklad pentáne, hexáne, toluéne, izopentáne, alebo podobných látkach, privedený do reaktora na reakciu v plynnej fáze, alebo do reaktora pre reakcie v suspenzii. V ďalšom uskutočnení môžu byť katalyzátorové systémy, alebo ich zložky privedené do reaktora v suspenzii, alebo v emulzii. Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu je zlúčenina prechodného kovu privedená do kontaktu s aktivátorom, ako napríklad modifikovaným metylalumínoxánom, v rozpúšťadle tesne pred tým, ako je tento roztok privedený do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo do reaktora na reakcie v suspenzii. V ďalšom uskutočnení je roztok zlúčeniny kovu skombinovaný s roztokom aktivátora, ponechaný reagovať po určitý časový úsek a potom privedený do reaktora. Vo výhodnom uskutočnení sú katalyzátor a aktivátor pred privedením do reaktora ponechané reagovať po dobu prinajmenšom 120 minút, v obzvlášť výhodnom uskutočnení po dobu prinajmenšom 60 minút, v najvýhodnejšom uskutočnení po dobu pohybujúcu sa v rozmedzí od 1 do 30 minút. Katalyzátor a aktivátor sú spravidla prítomné v roztokoch v koncentrácii približne 0,10 mol / liter alebo menej, vo výhodnom uskutočnení v koncentrácii približne 0,5 mol / liter alebo menej, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v koncentrácii približne 0,02 mol / liter, kde vo výhodnom uskutočnení sa táto koncentrácia pohybuje v rozmedzí od približne 0,10 mol / liter do približne 0,01 mol / liter.

Roztoky katalyzátorov sú pripravované rozpúšťaním katalyzátora v akomkoľvek rozpúšťadle, ako napríklad v alkáne, toluéne, xyléne, atď. Toto rozpúšťadlo môže byť najprv vyčistené, aby tak boli odstránené akékoľvek jedy, ktoré by mohli negatívne ovplyvniť aktivitu katalyzátora, vrátane akýchkoľvek stopových množstiev vody a/alebo kyslíkatých zlúčenín. Čistenie rozpúšťadla môže byť uskutočnené napríklad pomocou aktivovaného oxidu hlinitého a aktivovaného katalyzátora na báze medi nanoseného na nosičovom materiále. Katalyzátor je vo výhodnom uskutočnení úplne rozpustený tak, aby bol vytvorený homogénny roztok. Tak katalyzátor, ako aj aktivátor môžu byť v

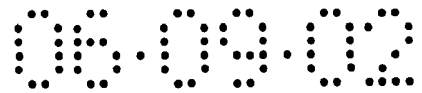


prípade potreby rozpustené v rovnakom rozpúšťadle. Akonáhle sú katalyzátory prevedené do roztoku, môžu byť uchovávané po neurčito dlhú dobu až do okamihu použitia.

Na realizáciu polymerizačného procesu je vo výhodnom uskutočnení katalyzátor skombinovaný s aktivátorom pred nastreknutím do reaktora. Ďalej môže byť prípadne taktiež uskutočnené pridanie ďalších rozpúšťadiel a reakčných zložiek k roztokom katalyzátorov (on – line, alebo off – line), k aktivátoru (on – line, alebo off – line), alebo k aktivovanému katalyzátoru, alebo katalyzátorom.

Index toku taveniny (a/alebo ďalšie vlastnosti) vytvoreného polyméru, môže byť menený manipuláciou s polymerizačným systémom pomocou:

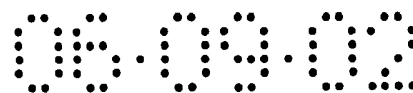
1. zmeny množstva prvého katalyzátora v polymerizačnom systéme a/alebo
2. zmeny množstva druhého katalyzátora v polymerizačnom systéme a/alebo
3. pridania vodíka do polymerizačného procesu a/alebo
4. zmeny množstva kvapaliny a/alebo plynu, ktoré je odvádzané a/alebo vyplachované z daného procesu a/alebo
5. zmeny množstva a/alebo zloženia regenerovanej kvapaliny a/alebo regenerovaného plynu, ktoré sú opäť vračané do polymerizačného procesu, kde sú táto regenerovaná kvapalina, alebo plyn získané z polyméru odchádzajúceho z daného polymerizačného procesu a/alebo
6. použitia hydrogenuhčného katalyzátora v polymerizačnom procese a/alebo
7. zmeny polymerizačnej teploty a/alebo
8. zmeny parciálneho tlaku etylénu v polymerizačnom procese a/alebo



9. zmeny pomeru etylénu voči komonoméru v polymerizačnom procese a/alebo
10. zmeny pomeru aktivátora voči prechodnému kovu pri aktivačnej sekvencii a/alebo
11. zmeny typu komonoméru a/alebo
12. zmeny aktivačnej doby katalyzátora.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa koncentrácia vodíka v reaktore pohybuje v rozmedzí od približne 200 ppm do 2000 ppm, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 250 ppm do 1900 ppm, prípadne v rozmedzí od 300 ppm do 1800 ppm, prípadne v rozmedzí od 350 ppm do 1700 ppm, prípadne v rozmedzí od 400 ppm do 1600 ppm, prípadne v rozmedzí od 500 ppm do 1500 ppm, prípadne v rozmedzí od 500 ppm do 1400 ppm, prípadne v rozmedzí od 500 ppm do 1200 ppm, prípadne v rozmedzí od 700 ppm do 1100 ppm, v obzvlášť výhodnom uskutočnení potom v rozmedzí od 800 ppm do 1000 ppm.

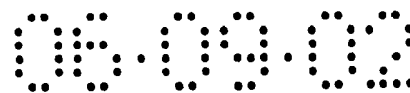
V ďalšom z možných uskutočnení postupu podľa vynálezu sa zvolí prvý katalyzátor, pretože ak je tento katalyzátor použitý samotný, potom dochádza k vytváraniu polyméru s vysokým hmotnostným priemerom molekulovej hmotnosti (ako napríklad s hmotnosťou vyššou ako 100 000, vo výhodnom uskutočnení vyššou ako 150 000, v obzvlášť výhodnom uskutočnení vyššou ako 200 000, prípadne vyššou ako 250 000, alebo dokonca vyššou ako 300 000) a ďalej sa zvolí druhý katalyzátor, pretože ak je tento katalyzátor použitý samotný, potom dochádza k vytváraniu polyméru s nízkou molekulovou hmotnosťou (ako napríklad s hmotnosťou nižšou ako 80 000, vo výhodnom uskutočnení nižšou ako 70 000, prípadne nižšou ako 60 000, v obzvlášť výhodnom uskutočnení nižšou ako 50 000, prípadne nižšou ako 40 000, alebo dokonca nižšou ako 30 000, kde vo výhodnom uskutočnení je táto hmotnosť nižšia ako 20 000 a vyššia ako 5 000, v obzvlášť výhodnom uskutočnení nižšia ako 20 000 a vyššia ako 10 000.



Kombinované katalyzátory a aktivátor sú všeobecne skombinované v pomeroch pohybujúcich sa v rozmedzí od približne 1000 : 1 do približne 0,5 : 1. Vo výhodnom uskutočnení sú zlúčeniny kovov a aktivátor skombinované v pomere pohybujúcom sa v rozmedzí od približne 300 : 1 do približne 1 : 1, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od približne 150 : 1 do približne 1 : 1, kde pre bórany, bóritany, hlinitany, atď. sa tento pomer vo výhodnom uskutočnení pohybuje v rozmedzí od približne 1 : 1 do približne 10 : 1, zatiaľ čo pre alkylové zlúčeniny hliníka (ako je napríklad dietylalumíniumchlorid skombinovaný s vodou) sa tento pomer vo výhodnom uskutočnení pohybuje v rozmedzí od približne 0,5 : 1 do približne 10 : 1.

Katalyzátorový systém, katalyzátory a/alebo aktivátor sú vo výhodnom uskutočnení privedené do reaktora vo forme jedného, alebo viacerých roztokov. V jednom z možných uskutočnení je roztok dvoch katalyzátorov v alkáne, ako napríklad pentáne, hexáne, toluéne, izopentáne, alebo podobných látkach, privedený do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo do reaktora na reakcie v suspenzii. V ďalšom uskutočnení môžu byť katalyzátorové systémy, alebo ich zložky privedené do reaktora v kašovitej forme, alebo vo forme suspenzie, alebo emulzie. V jednom z uskutočnení podľa vynálezu je druhá zlúčenina kovu privedená do kontaktu s aktivátorom, ako napríklad modifikovaným metylaluminoxánom, v rozpúšťadle presne pred tým, ako je tento roztok privedený do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo do reaktora na reakcie v suspenzii. V ďalšom uskutočnení je roztok prvej zlúčeniny kovu skombinovaný s roztokom druhej zlúčeniny a aktivátora a potom privedený do reaktora.

Vo výhodnom uskutočnení sa katalyzátorový systém skladá zo zlúčenín kovu (katalyzátorov) a/alebo aktivátora (kokatalyzátora), ktoré sú vo výhodnom uskutočnení privedené do reaktora vo forme roztoku. Roztoky zlúčenín kovov sú pripravované rozpúšťaním katalyzátora v akomkoľvek rozpúšťadle, ako napríklad v alkáne, toluéne, xyléne, atď. Toto rozpúšťadlo môže byť najprv vyčistené, aby sa tak odstránili všetky jedy, ktoré by mohli negatívne ovplyvniť aktivitu katalyzátora, vrátane všetkých stopových množstiev vody a/alebo kyslíkatých zlúčenín. Čistenie rozpúšťadla môže byť napríklad uskutočnené

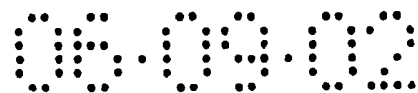


pomocou aktivovaného oxidu hlinitého a aktivovaného katalyzátora na báze medi, naneseného na nosičovom materiále. Katalyzátor je vo výhodnom uskutočnení úplne rozpustený tak, aby bol vytvorený homogénny roztok. Oba katalyzátory môžu byť v prípade potreby rozpustené v rovnakom rozpúšťadle. Akonáhle sú katalyzátory prevedené do roztoku, môžu byť uchovávané po neurčito dlhú dobu až do okamihu použitia.

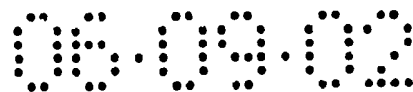
Na realizáciu polymerizačného procesu je vo výhodnom uskutočnení katalyzátor skombinovaný s aktivátorom pred nastreknutím do reaktora. Ďalej môže byť prípadne taktiež uskutočnené pridanie ďalších rozpúšťadiel a reakčných látok k roztokom katalyzátorov (on – line alebo off – line), ku kokatalyzátoru (on – line alebo off – line) alebo k aktivovanému katalyzátoru, alebo katalyzátorom. Existuje mnoho rôznych usporiadaní, podľa ktorých môžu byť skombinované katalyzátor a aktivátor. Ilustrácie 1 až 9 predstavujú iba niekoľko málo príkladov.

V nasledujúcich ilustráciách sa symbol A vzťahuje na katalyzátor, alebo zmesi katalyzátorov, zatiaľ čo symbol B sa týka odlišného katalyzátora, alebo zmesi katalyzátorov. Zmesi katalyzátorov v A a B môžu vychádzať z rovnakých katalyzátorov iba v rôznych pomeroch. Ďalej je nevyhnutné pripomenúť, že v mnohých prípadoch môžu byť pridané dodatočné rozpúšťadlá, alebo inertné plyny.

- Ilustrácia 1: A a B plus kokatalyzátor, sú zmiešané spôsobom off – line a potom privedené do reaktora.
- Ilustrácia 2: A a B sú zmiešané spôsobom off – line. Kokatalyzátor je pridaný spôsobom in – line a potom privedený do reaktora.
- Ilustrácia 3: A alebo B sú privedené do kontaktu s kokatalyzátorom (spôsobom off – line) a potom je buď A alebo B pridané spôsobom in – line pred vstupom do reaktora.



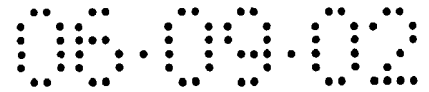
- Ilustrácia 4: A alebo B sú privedené do kontaktu s kokatalyzátorom (spôsobom on – line) a potom je buď A alebo B pridané spôsobom in – line pred vstupom do reaktora.
- Ilustrácia 5: A a B sú oba privedené do kontaktu s kokatalyzátorom (spôsobom off – line). Potom sú A + kokatalyzátor a B + kokatalyzátor privedené do kontaktu spôsobom in – line pred vstupom do reaktora.
- Ilustrácia 6: A a B sú oba privedené do kontaktu s kokatalyzátorom (spôsobom in – line). Potom sú A + kokatalyzátor a B + kokatalyzátor privedené do kontaktu spôsobom in – line pred vstupom do reaktora. (Táto konfigurácie je použitá vo výhodnom uskutočnení, pretože pomer A voči B a pomer kokatalyzátora voči A a pomer kokatalyzátora voči B môžu byť nezávisle kontrolované).
- Ilustrácia 7: V tomto príklade sú A alebo B privedené do kontaktu s kokatalyzátorom (spôsobom on – line), zatiaľ čo oddelený roztok buď A alebo B je privedený do kontaktu s kokatalyzátorom (spôsobom off – line). Oba prúdy A alebo B + kokatalyzátor sú privedené do kontaktu spôsobom in – line pred vstupom do reaktora.
- Ilustrácia 8: A je privedený do kontaktu s B spôsobom on – line. Potom je kokatalyzátor privedený in – line spôsobom k zmesi A + B.
- Ilustrácia 9: A je aktivovaný pomocou kokatalyzátora spôsobom off – line. Potom je A + kokatalyzátor privedený spôsobom on – line do kontaktu s B. Kokatalyzátor je následne privedený spôsobom in – line k zmesi A + B + kokatalyzátor.



Vyššie opísané katalyzátory a katalyzátorové systémy sú vhodné na použitie v akomkoľvek polymerizačnom procese, vrátane procesov realizovaných v roztoku, v plynnej fáze, alebo v suspenzii, alebo v kombinácii týchto procesov, pričom v najvýhodnejšom uskutočnení postupu podľa vynálezu sú tieto látky použité v rámci procesov realizovaných v suspenzii, alebo v plynnej fáze.

V jednom z možných uskutočnení, je vynález zameraný na polymerizačné, alebo kopolymerizačné reakcie, vrátane polymerizácie jedného, alebo viacerých monomérov obsahujúcich od dvoch do tridsať uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení od dvoch do dvanásť uhlíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení od dvoch do osem uhlíkových atómov. Vynález je vhodný najmä na kopolymerizačné reakcie, vrátane polymerizácie jedného, alebo viacerých olefinových monomérov etylénu, propylénu, 1 – buténu, 1 – penténu, 4 – metyl – 1 – penténu, 1 – hexénu, 1 – okténu, 1 – decénu, 3 – metyl – 1 – penténu, 3, 5, 5 – trimetyl – 1 – hexénu a cyklických olefinov, alebo kombinácie týchto látok. Ďalšie monoméry môžu zahŕňať vinylové monoméry, diolefíny, ako napríklad diény, polyény, norbornén, norbornéndiénové monoméry. Vo výhodnom uskutočnení sa vytvára kopolymér etylénu, kde je príslušný komonomér predstavovaný prinajmenšom jedným alfa – olefinom obsahujúcim od troch do pätnásť uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení od štyroch do dvanásť uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení od štyroch do osem uhlíkových atómov, v najvýhodnejšom uskutočnení od štyroch do sedem uhlíkových atómov. V alternatívnom uskutočnení môžu byť geminálne disubstituované olefiny opísané v zverejnenej medzinárodnej patentovej prihláške WO 98 / 37109 polymerované, alebo kopolymerované pomocou vynálezu opísanom v tomto texte.

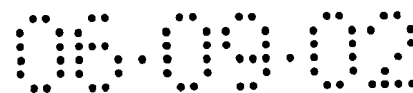
Podľa ďalšieho uskutočnenia postupu podľa vynálezu je etylén, alebo propylén polymerizovaný prinajmenšom dvoma rôznymi komonomérmi, aby sa tak vytvoril terpolymér. Vo výhodnom uskutočnení sú použité komonoméry predstavované kombináciou alfa – olefinových monomérov obsahujúcich od



štyroch do desať uhlíkových atómov, v obzvlášť výhodnom uskutočnení od štyroch do osem uhlíkových atómov, prípadne taktiež prinajmenšom jedným diénovým monomérom. Terpolyméry použité vo výhodnom uskutočnení zahŕňajú kombinácie napríklad etylén / 1 – butén / 1 – hexén, etylén / propylén / 1 – butén, propylén / etylén / 1 – hexén, etylén / propylén / norbornén a podobné kombinácie.

V obzvlášť výhodnom uskutočnení sa spôsob podľa vynálezu týka polymerizácie etylénu a prinajmenšom jedného komonoméru obsahujúceho od štyroch do osem uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení od štyroch do sedem uhlíkových atómov. Týmito komonomérami môžu byť najmä 1 – butén, 4 – metyl – 1 – pentén, 1 – hexén a 1 – oktén, pričom v najvýhodnejšom uskutočnení je použitý 1 – hexén a/alebo 1 – butén.

V rámci procesu polymerizácie v plynnej fáze je spravidla použitý kontinuálny cyklus, kde je v jednej časti cyklu reaktorového systému recyklovaný plyný prúd, inak známy ako recyklovaný prúd, alebo fluidizačné médium, v reaktore ohrievaný pomocou tepla vznikajúceho pri polymerizácii. Toto teplo je odvádzané z recyklovanej kompozície v inej časti cyklu pomocou chladiaceho systému, ktorý je umiestnený externe vo vnútri reaktora. Pri výrobe polymérov procesom prebiehajúcim v plynnej fáze s fluídnyim lôžkom je plyný prúd obsahujúci jeden, alebo viac monomérov všeobecne kontinuálne recyklovaný cez fluídne lôžko a recyklovaný späť do reaktora. Polymerizačný produkt je súčasne odvádzaný z reaktora, pričom je do systému privádzaný čerstvý monomér, aby tak bol nahradený spolymerizovaný monomér. (Pozri napríklad patenty Spojených štátov amerických č. 4 543 399, 4 588 790, 5 028 670, 5 317 036, 5 352 749, 5 405 922, 5 436 304, 5 453 471, 5 462 999, 5 616 661 a 5 668 228, kde sú všetky tieto dokumenty uvedené ako odkazové materiály).

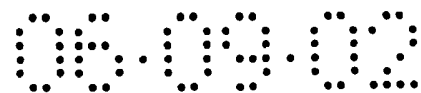


Tlak reaktora sa v rámci procesu realizovaného v plynnej fáze môže pohybovať v rozmedzí od približne 10 psi (69 kPa) do približne 500 psi (3488 kPa), vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 100 psi (690 kPa) do približne 400 psi (2759 kPa), prípadne v rozsahu od približne 200 psi (1379 kPa) do približne 400 psi (2759 kPa), v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od približne 250 psi (1724 kPa) do približne 350 psi (2414 kPa).

Teplota v reaktore sa v rámci procesu realizovaného v plynnej fáze môže pohybovať v rozmedzí od približne 30 °C do približne 120 °C, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od približne 60 °C do približne 115 °C, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od približne 75 °C do približne 110 °C, v najvýhodnejšom uskutočnení potom v rozmedzí od približne 85 °C do približne 110 °C. Zmena polymerizačnej teploty môže byť rovnako použitá ako nástroj na dosiahnutie zmeny vlastností výsledného polymerizačného produktu.

Produktivita katalyzátora, alebo katalyzátorového systému je ovplyvnená parciálnym tlakom hlavného monoméru. Molárne percentuálne zastúpenie hlavného monoméru, etylénu alebo propylénu, sa vo výhodnom uskutočnení pohybuje v rozmedzí od približne 25 % do 90 % molárnych, pričom sa parciálny tlak monoméru pohybuje v rozmedzí od približne 75 psi (517 kPa) do približne 300 psi (2069 kPa), čo sú typické podmienky pre polymerizačný proces v plynnej fáze. V jednom z možných uskutočnení sa parciálny tlak etylénu pohybuje v rozmedzí od približne 220 psi do približne 240 psi (1517 kPa do 1653 kPa). V ďalšom z možných uskutočnení sa molárny pomer hexénu voči etylénu v reaktore pohybuje v rozmedzí od 0,03 : 1 do 0,08 : 1.

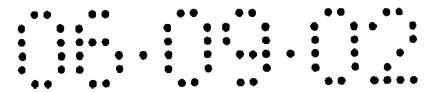
Reaktor použitý v rámci postupu podľa vynálezu a postup podľa vynálezu produkujú vo výhodnom uskutočnení polymér v množstve pohybujúcom sa v rozmedzí od 500 libier polyméru za hodinu (227 kg / hod) do približne 200 000 libier za hodinu (90 000 kg / hod), alebo prípadne aj vo väčšom množstve, kde vo výhodnom uskutočnení je toto množstvo väčšie ako 1000 libier za hodinu (455 kg / hod), v obzvlášť výhodnom uskutočnení väčšie ako 10 000 libier za



hodinu (4 540 kg / hod), prípadne väčšie ako 25 000 libier za hodinu (11 300 kg / hod), alebo prípadne väčšie ako 35 000 libier za hodinu (15 900 kg / hod), alebo prípadne väčšie ako 50 000 libier za hodinu (22 700 kg / hod), v najvýhodnejšom uskutočnení väčšie ako 65 000 libier za hodinu (29 000 kg / hod), kde toto množstvo môže byť väčšie ako 100 000 libier za hodinu (45 500 kg / hod).

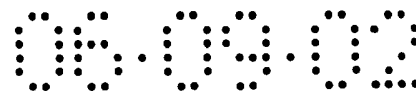
Ďalšie procesy v plynnej fáze patriace do rozsahu postupu podľa tohto vynálezu zahŕňajú procesy opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 627 242, 5 665 818 a 5 677 375 a v európskych patentových prihláškach EP – A – 0 794 200, EP – A – 0 802 202 a EP – B – 634 421, kde sú všetky tieto dokumenty uvedené ako odkazové materiály.

Pri uskutočňovaní procesu polymerizácie v suspenzii sa zvyčajne používajú tlaky pohybujúce sa v rozsahu od približne 1 atmosféry (0,1 MPa) do približne 50 atmosfér (0,5 MPa), alebo dokonca tlaky vyššie a teploty pohybujúce sa v rozmedzí od 0 °C do približne 120 °C. Pri polymerizácii v suspenzii sa vytvára suspenzia pevného časticového polyméru v kvapalnom polymerizačnom riediacom médiu, ku ktorému sa pridáva etylén a komonoméry a často vodík spolu s katalyzátorom. Suspenzia obsahujúca riediace médium je periodicky, alebo kontinuálne odvádzaná z reaktora, kde sú z polyméru odstraňované kvapalné zložky, ktoré sa po prípadnej destilácii následne vracajú späť do reaktora. Kvapalné riedidlo použité v polymerizačnom médiu je spravidla predstavované alkánom obsahujúcim od troch do sedem uhlíkových atómov, vo výhodnom uskutočnení rozvetveným alkánom. Použité médium by malo byť kvapalné pri podmienkach polymerizácie a rovnako by malo byť relatívne inertné. Ak sa použije propán ako riediace médium, musí byť daný proces uskutočňovaný nad kritickú teplotu a kritický tlak použitého reakčného riediaceho média. Vo výhodnom uskutočnení je ako médium použitý hexán, alebo izobután.



V jednom z možných uskutočnení je polymerizačná technika podľa výhodného uskutočnenia označovaná ako polymerizácia v časticovitej forme, alebo ako suspenzný proces, kde je teplota udržiavaná pod hodnotou, pri ktorej polymér prechádza do roztoku. Táto technika je v rámci daného odboru z doterajšieho stavu techniky dobre známa, pričom je napríklad opísaná v patente Spojených štátov amerických č. 3 248 179, ktorý je tu spomínaný ako odkazový materiál. Teplota použitá pri procese v časticovitej forme sa vo výhodnom uskutočnení pohybuje v rozmedzí od približne 185 °F (85 °C) do približne 230 °F (110 °C). V prípade uskutočňovania postupu realizovaného v suspenzii sú výhodné dve polymerizačné metódy, pričom tieto metódy sú predstavované metódou využívajúcou slučkový reaktor a metódou využívajúcou viac miešaných reaktorov usporiadaných v sérii, alebo paralelným spôsobom, alebo taktiež kombináciou týchto metód. Ako príklad procesov realizovaných v suspenzii, čím však nie je rozsah predmetného vynálezu nijako obmedzený, je možné uviesť procesy s kontinuálnou slučkou, alebo procesy v zmiešanej nádrži. Ďalšie príklady procesov realizovaných v suspenzii sú potom opísané v patente Spojených štátov amerických č. 4613 484, ktorý je tu spomínaný ako odkazový materiál.

V ďalšom z možných uskutočnení je proces v suspenzii realizovaný v reaktore s kontinuálnou slučkou. Katalyzátor vo forme roztoku, vo forme suspenzie, vo forme emulzie, vo forme suspenzie v izobutáne, alebo vo forme suchého voľne tekutého práškovitého produktu je pravidelne vstrekaný do reaktorovej slučky, ktorá je sama vyplnená cirkulujúcou suspenziou, alebo narastajúcimi polymerizačnými časticami v riediacom médiu, ktoré je predstavované izobutánom obsahujúcim monomér a komonomér. Na kontrolu molekulovej hmotnosti môže byť prípadne taktiež pridávaný vodík. Reaktor je udržiavaný pod tlakom, ktorého hodnota sa pohybuje v rozmedzí od približne 525 psi do 625 psi (3620 kPa až 4309 kPa) a na teplote, ktorá sa pohybuje v rozmedzí od približne 140 °F do približne 220 °F (približne 60 °C až približne 104 °C) v závislosti na požadovanej hustote polyméru. Reakčné teplo sa odvádza prostredníctvom steny slučky, pretože značná časť reaktora je tvorená dvojplášťovým potrubím. Suspenzia môže odchádzať z reaktora v pravidelných



intervaloch, alebo kontinuálnym spôsobom postupne do vyhrievanej nízkotlakovej rozstrekovacej nádoby, rotačnej sušiarne a kolóny premývanej dusíkom, aby sa tak odstránilo izobutánové médium a všetok nezreagovaný monomér a komonoméry. Výsledný práškovitý produkt neobsahujúci uhľovodíky je potom upravený na použitie v rôznych aplikáciách.

Reaktor použitý na proces uskutočňovaný v suspenzii podľa vynálezu a postup podľa vynálezu sú v tomto uskutočnení schopné dosahovať produkciu väčšiu ako 2000 libier polyméru za hodinu (907 kg / hod), vo výhodnom uskutočnení väčšom ako 5000 libier za hodinu (2268 kg / hod), v obzvlášť výhodnom uskutočnení väčšiu ako 10 000 libier za hodinu (4540 kg / hod). V ďalšom uskutočnení je reaktor použitý na suspenzný proces podľa vynálezu schopný dosahovať produkciu väčšiu ako 15 000 libier polyméru za hodinu (6804 kg / hod), vo výhodnom uskutočnení väčšom ako 25 000 libier za hodinu (11 340 kg / hod), pričom táto produkcia môže dosahovať až približne 100 000 libier za hodinu (45 500 kg / hod).

V ďalšom uskutočnení suspenzného procesu podľa vynálezu sa celkový tlak v reaktore pohybuje v rozmedzí od 400 psi (2758 kPa) do 800 psi (5516 kPa), vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 450 psi (3130 kPa) do približne 700 psi (4827 kPa), v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 500 psi (3448 kPa) do približne 650 psi (4482 kPa), v najvýhodnejšom uskutočnení v rozmedzí od približne 525 psi (3620 kPa) do 625 psi (4309 kPa).

V ďalšom uskutočnení suspenzného procesu podľa vynálezu sa koncentrácia etylénu v reaktorovom kvapalnom médiu pohybuje v rozmedzí od približne 1 % do 10 % hmotnostných, vo výhodnom uskutočnení od približne 2 % do približne 7 % hmotnostných, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od približne 2,5 % do 6 % hmotnostných, v najvýhodnejšom uskutočnení v rozmedzí od približne 3 % do 6 % hmotnostných.

Vo výhodnom uskutočnení je proces podľa vynálezu, najmä potom proces realizovaný v suspenzii, alebo v plynnej fáze, uskutočňovaný pri absencii, alebo v zásade za neprítomnosti akýchkoľvek látok zachycujúcich vznikajúce medziprodukty, ako napríklad trietylhlínik, trimetylhlínik,

triizobutylhliník, tri – n – hexylhliník, dietylalumíniumchlorid, dibutylzinok a podobné iné látky. Tento výhodný proces je opísaný v zverejnenej medzinárodnej patentovej prihláške WO 96 / 08520 a v patente Spojených štátov amerických č. 5 712 352, ktoré sú tu uvedené ako odkazové materiály.

V ďalšom výhodnom uskutočnení sú jeden, alebo všetky z katalyzátorov skombinované so stearátom kovu, ktorého množstvo dosahuje až 10 % hmotnostných (vo výhodnom uskutočnení je použitý stearát hliníka, v obzvlášť výhodnom uskutočnení distearát hliníka, v obzvlášť výhodnom uskutočnení distearát hliníka), kde sa toto hmotnostné zastúpenie vzťahuje na hmotnosť katalyzátorového systému (alebo jeho zložiek), ľubovoľného nosičového materiálu a príslušného stearátu. V alternatívnom uskutočnení sa do reaktora privedie roztok stearát kovu. V ďalšom uskutočnení sa stearát kovu zmieša s katalyzátorom a privedie sa do reaktora oddelene. Tieto činidlá môžu byť zmiešané s katalyzátorom, alebo môžu byť privedené do reaktora v roztoku, alebo v suspenzii spolu s katalyzátorovým systémom, alebo s jeho zložkami, alebo bez katalyzátorového systému, alebo bez jeho zložiek.

V ďalšom z výhodných uskutočnení sú katalyzátory nanosené na nosičovom materiále a skombinované s aktivátormi zmiešané s 1 % hmotnostným distearátom hliníka, alebo s 2 % hmotnostnými antistatického činidla, ako napríklad s metoxylovaným amínom, napríklad produktom Witco Kemamine AS – 990 od spoločnosti ICI Specialties, Bloomington Delaware. V ďalšom uskutočnení je katalyzátorový systém tvorený jednotlivými zložkami nanosený na nosnom materiále skombinovaný so stearátom kovu, ktorého množstvo sa pohybuje v rozmedzí od 2 % do 3 % hmotnostných, kde sa toto hmotnostné zastúpenie vzťahuje na hmotnosť katalyzátorového systému (alebo jeho zložiek), ľubovoľného nosičového materiálu a príslušného stearátu.

Viac informácií o použití aditív typu stearátu hliníka je možné nájsť v patentovej prihláške Spojených štátov amerických č. 09 / 113 261 podanej 10. júla 1998, ktorá sa tu spomína ako odkazový materiál.

Katalyzátor a/alebo aktivátor môže byť umiestnený, nanosený, privedený do kontaktu, začlenený, adsorbovaný, alebo absorbovaný v akomkoľvek nosičovom materiále. Tento nosičový materiál môže byť spravidla predstavovaný ľubovoľným z pevných poréznych nosičových materiálov, vrátane mikroporéznych nosičových materiálov. Medzi typické nosičové materiály je možné zaradiť: mastenec, anorganické oxidy, ako napríklad oxid kremičitý, chlorid horečnatý, oxid hlinitý, zmesový oxid kremičitý a oxid hlinitý, polymerizačné nosičové materiály, ako napríklad polyetylén, polypropylén, polystyrén, zosieťovaný polystyrén a podobné látky. Vo výhodnom uskutočnení je nosičový materiál použitý v jemne rozdelenej forme. Pred použitím je nosičový materiál vo výhodnom uskutočnení čiastočne, alebo kompletne dehydratovaný. Táto dehydratácia môže byť realizovaná fyzikálnym spôsobom, napríklad kalcináciou, alebo chemicky, napríklad premenou všetkých, alebo časti aktívnych hydroxylových skupín. Ďalšie informácie týkajúce sa nosičových materiálov na katalyzátory sú uvedené v patente Spojených štátov amerických č. 4 808 561, ktorý opisuje nosičové materiály pre metalocénový katalyzátorový systém. Techniky použité v citovanom patente sú všeobecne aplikovateľné v rámci tohto vynálezu.

V ďalšom uskutočnení sa do polymerizačného procesu pridáva selektívne pôsobiaci jed, ktorý selektívne a kontrolovaným spôsobom deaktivuje jeden z katalyzátorov, čím sa reguluje aktívne rozdelenie produkovaného polyméru. Medzi tieto selektívne jedy použité vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu je možné zaradiť oxid uhličitý, oxid uhoľnatý, rôzne inertné olefiny a diény, kyslík, Lewisove bázy, ako napríklad étery, estery a rôzne amíny.

Polymér vytvorený vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu vykazuje index toku taveniny I_{21} (meraný pomocou postupu ASTM 1238, podmienka E, pri 190 °C) 20 g/10 minút alebo nižší, vo výhodnom uskutočnení 15 g/10 minút alebo nižší, v obzvlášť výhodnom uskutočnení 12 g/10 minút alebo nižší, pričom vo výhodnom uskutočnení sa hodnota tohto indexu toku taveniny

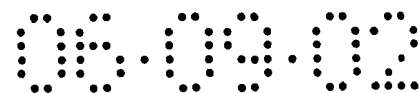
pohybuje v rozmedzí od 5g/10 minút do 10g/10 minút, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 6g/10 minút, do 8 g/10 minút, zatiaľ čo index toku taveniny "MIR" I_{21}/I_2 (meraný pomocou postupu ASTM 1238, podmienka E, pri 190 °C) dosahuje hodnotu 80 alebo viac, vo výhodnom uskutočnení 90 alebo viac, prípadne 100 alebo viac, alebo dokonca 125 alebo viac.

V ďalšom uskutočnení vykazuje polymér index toku taveniny I_{21} (meraný pomocou postupu ASTM 1238, podmienka E, pri 190 °C) 20 g/10 minút alebo nižší, vo výhodnom uskutočnení 15 g/10 minút alebo nižší, v obzvlášť výhodnom uskutočnení 12 g/10 minút alebo nižší, pričom v obzvlášť výhodnom uskutočnení sa hodnota tohto indexu pohybuje v rozmedzí od 5 g/10 minút do 10 g/10 minút, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 6 g/10 minút do 8 g/10 minút, zatiaľ čo index toku taveniny "MIR" I_{21}/I_2 (meraný pomocou postupu ASTM 1238, podmienka E a F, pri 190 °C) dosahuje hodnotu 80 alebo viac, vo výhodnom uskutočnení 90 alebo viac, prípadne 100 alebo viac, alebo dokonca 120 alebo viac, kde tento polymér navyše vykazuje jednu, alebo viac z nasledujúcich vlastností:

(a) hodnotu M_w/M_n pohybujúcu sa v rozmedzí od 15 do 80, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 20 do 60, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 20 do 40;

(b) hodnotu M_w 180 000 alebo vyššiu, vo výhodnom uskutočnení 200 000 alebo vyššiu, v obzvlášť výhodnom uskutočnení 250 000 alebo vyššiu, prípadne dokonca 300 000 alebo vyššiu;

(c) hodnotu hustoty (meranú pomocou postupu ASTM 2839) pohybujúcu sa v rozmedzí od 0,94 g/cm³ do 0,970 g/cm³, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 0,945 g/cm³ do 0,965 g/cm³, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 0,948 g/cm³ do 0,955 g/cm³;

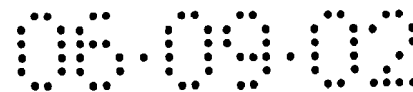


(d) zvyškový obsah kovov 2,0 ppm prechodného kovu alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 1,8 ppm prechodného kovu alebo menej, prípadne 1,6 ppm prechodného kovu alebo menej, prípadne 1,5 ppm prechodného kovu alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 2,0 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej, prípadne 1,6 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej, prípadne 1,5 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 2,0 ppm zirkónia alebo menej, prípadne 1,8 ppm zirkónia alebo menej, prípadne 1,6 ppm zirkónia alebo menej, prípadne 1,5 ppm zirkónia alebo menej (kde je táto hodnota meraná pomocou techniky ICP optickej emisnej spektroskopie proti komerčne dostupným štandardom, kde je príslušná vzorka zahrievaná tak, aby došlo k úplnému rozloženiu všetkých organických látok a kde rozpúšťadlo obsahuje kyselinu dusičnú a v prípade prítomnosti akéhokoľvek nosičového materiálu taktiež ďalšiu kyselinu, aby tak tento nosičový materiál mohol byť rozpustený (ako napríklad kyselinu fluorovodíkovú na rozpustenie nosičových materiálov na báze oxidu kremičitého);

(f) obsah zložky s vysokou hmotnostne strednou molekulovou hmotnosťou je 35 % hmotnostných, alebo viac, vo výhodnom uskutočnení 40 % hmotnostných alebo viac, kde je táto hodnota meraná na základe chromatografickej analýzy. V obzvlášť výhodnom uskutočnení sa obsah frakcie s vyššou molekulovou hmotnosťou pohybuje v rozmedzí od 35 % do 70 % hmotnostných, prípadne v rozmedzí od 40 % do 60 % hmotnostných.

Molekulové hmotnosti (M_w a M_n) sú merané spôsobom opísaným v príkladoch uvedených v ďalšej časti textu.

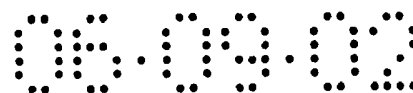
V ďalšom uskutočnení vykazuje polymérny produkt zvyškový obsah kovov 2,0 ppm prechodného kovu, alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 1,8 ppm prechodného kovu alebo menej, prípadne 1,6 ppm prechodného kovu alebo menej, prípadne 1,5 ppm prechodného kovu alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 2,0 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej, prípadne 1,8 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej,



prípadne 1,6 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej, prípadne 1,5 ppm kovu zo štvrtej skupiny periodickej tabuľky alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 2,0 ppm zirkónia alebo menej, prípadne 1,8 ppm zirkónia alebo menej, prípadne 1,6 ppm zirkónia alebo menej, prípadne 1,5 ppm zirkónia alebo menej (kde je táto hodnota meraná pomocou techniky ICP optickej emisnej spektroskopie proti komerčne dostupným štandardom, kde je príslušná vzorka zahrievaná tak, aby došlo k úplnému rozloženiu všetkých organických látok a kde rozpúšťadlo obsahuje kyselinu dusičnú a v prípade prítomnosti akéhokoľvek nosičového materiálu taktiež ďalšiu kyselinu, aby tak tento nosičový materiál mohol byť rozpustený (ako napríklad kyselinu fluórovodíkovú na rozpustenie nosičových materiálov na báze oxidu kremičitého).

V ďalšom uskutočnení vykazuje polymerizačný produkt zvyškový obsah dusíka 2,0 ppm alebo menej, vo výhodnom uskutočnení 1,8 ppm dusíka alebo menej, prípadne 1,6 ppm dusíka alebo menej, prípadne 1,5 ppm dusíka alebo menej (kde je táto hodnota meraná pomocou techniky ICP optickej emisnej spektroskopie proti komerčne dostupným štandardom, kde je príslušná vzorka zahrievaná tak, aby došlo k úplnému rozloženiu všetkých organických látok a kde rozpúšťadlo obsahuje kyselinu dusičnú a v prípade prítomnosti akéhokoľvek nosičového materiálu taktiež ďalšiu kyselinu, aby tak tento nosičový materiál mohol byť rozpustený (ako napríklad kyselinu fluórovodíkovú na rozpúšťanie nosičových materiálov na báze oxidu kremičitého).

V ďalšom uskutočnení vykazuje polymér vytvorený spôsobom podľa vynálezu index distribúcie vetiev v kompozícii, alebo distribúcie šírky v kompozícii (CDBI, composition distribution breadth index) 70 alebo viac, vo výhodnom uskutočnení 75 alebo viac, v obzvlášť výhodnom uskutočnení 80 alebo viac. Index distribúcie vetiev v kompozícii je nástrojom na stanovenie distribúcie komonoméru medzi polymerizačnými reťazcami v danej vzorke. CDBI je merané pomocou postupu uvedeného vo zverejnenej medzinárodnej patentovej prihláške WO 93 (03093, publikovanej 18. februára 1993, za



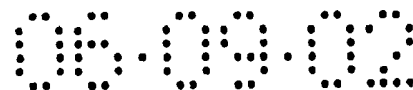
predpokladu, že frakcie vykazujúce molekulovú hmotnosť nižšiu ako 10 000 sú pri výpočte zanedbávané.

Vo výhodnom uskutočnení vykazuje polyolefín podľa vynálezu spravidla hodnotu indexu toku taveniny (meranú pomocou postupu ASTM D – 1238, podmienka E, pri 190 °C) 3000 g/10 minút alebo menej. Vo výhodnom uskutočnení je tento polyolefín predstavovaný etylénovým homopolymérom alebo kopolymérom. Vo výhodnom uskutočnení je pre určité aplikácie, ako napríklad na výrobu fólií, lisovaných produktov a podobné postupy, výhodné zaistiť hodnotu indexu toku taveniny 100 g/10 minút alebo menej. Pre niektoré typy filmov lisovaných produktov sa vo výhodnom uskutočnení dosahuje hodnota indexu toku taveniny 10 g/10 minút, alebo menej.

Vo výhodnom uskutočnení je vyššie opísaný katalyzátorový systém použitý na výrobu polyetylénu vykazujúceho hustotu pohybujúcu sa v rozmedzí od 0,94 g/cm³ do 0,970 g/cm³ (meranú pomocou postupu ASTM 2839) a index toku taveniny 0,5g/10 min alebo nižší (meraný pomocou postupu ASTM D – 1238, podmienka E, pri 190 °C).

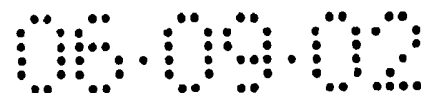
Vo výhodnom uskutočnení je vytvorený polyetylén vykazujúci index toku taveniny pohybujúcej sa v rozmedzí od 0,01 dg/minút do 10 dg/minút.

Pomocou spôsobu podľa vynálezu sa môžu vyrábať polyolefíny, najmä potom polyetylény, vykazujúce hustotu v rozmedzí od 0,89 g/cm³ do 0,97 g/cm³. Potom sa môžu produkovať najmä polyetylény vykazujúce hustotu v rozmedzí od 0,910 g/cm³ do 0,965 g/cm³, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 0,915 g/cm³ do 0,960 g/cm³, v obzvlášť výhodnom uskutočnení v rozmedzí od 0,920 g/cm³ do 0,955 g/cm³. V niektorých uskutočneniach je výhodné dosahovať hustotu pohybujúcu sa v rozmedzí od 0,915 g/cm³ do 0,940 g/cm³, zatiaľ čo v iných uskutočneniach môžu byť výhodné hustoty pohybujúce sa v rozmedzí od 0,930 g/cm³ do 0,970 g/cm³.



Polyolefíny podľa vynálezu môžu byť následne spracované do formy fólií, lisovaných produktov (vrátane rúrok), dosiek, drátov a káblov a podobných produktov. Tieto fólie sa môžu vytvárať pomocou ľubovoľne bežne používanej konvenčnej techniky známej v danom odbore, ako napríklad techniky extrudovania, koextrudovania, laminácie, vyfukovania a liatia. Táto fólia sa môže ziskávať pomocou procesu na vytváranie plochých alebo rúrkovitých fólií, ktorý môže byť nasledovaný orientovaním v jednosmernom usporiadaní alebo v dvoch navzájom kolmých smeroch v rovine fólie v rovnakom, alebo odlišnom rozsahu. V obzvlášť výhodnom uskutočnení je na spracovanie polymérov do podoby fólie použitá technika extrudovania, alebo koextrudovania pomocou zariadenia na výrobu vyfukovaných, alebo liatych fólií.

Vytvorené fólie môžu ďalej obsahovať prísady, ako napríklad kĺzavé prísady, prostriedky proti zlepovaniu, antioxidantné prísady, pigmenty, plniace prísady, prísady proti vytváraniu závojov, UV – stabilizátory, antistatické činidlá, prostriedky na spracovanie polymérov, neutralizačné činidlá, mazacie prostriedky, povrchovo aktívne látky, pigmenty, farbivá a nukleačné činidlá. Prísady použité vo výhodnom uskutočnení zahŕňajú oxid kremičitý, syntetický oxid kremičitý, oxid titaničitý, polydimetylsiloxán, uhličitan vápenatý, stearáty kovov, stearát vápnika, stearát zinku, mastenec, síran bárnatý, kremelinu, vosk, sadze, zhášadlá, nízkomolekulové živice, uhľovodíkové polyméry, sklenené guľôčky a podobné produkty. Tieto prísady môžu byť prítomné v množstve, ktoré býva v rámci danej oblasti techniky považované za zvyčajne účinné, ako napríklad v množstve pohybujúcom sa v rozmedzí od 0,001 % do 10 % hmotnostných.



Príklady uskutočnenia vynálezu

V nasledujúcom budú uvedené konkrétne príklady uskutočnenia postupu podľa vynálezu, pričom tieto príklady sú iba ilustratívne a slúžia iba na bližšie vysvetlenie podstaty postupu podľa vynálezu, pričom žiadnym spôsobom neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu.

Molekulové hmotnosti M_n a M_w boli merané pomocou techniky gélovej permeačnej chromatografie pri 150 °C na plynovom chromatografe typu Waters, vybavenom detektormi diferenciálneho indexu lomu. Kolóny plynového chromatografu boli kalibrované premeraním série polyetylénových štandardov pre molekulovú hmotnosť, kde boli potom molekulové hmotnosti počítané pomocou Mark Houwinkových koeficientov na analyzovaný polymér.

Hustota bola meraná pomocou postupu ASTM D 1505.

Indexy toku taveniny (MI) I_2 a I_{21} boli merané pomocou postupu ASTM D – 1238, podmienka E a F, pri 190 °C.

Pomer indexov toku taveniny (MIR) je pomerom indexu I_{21} voči indexu I_2 , ktoré sú stanované podľa postupu ASTM D – 1238.

Obsah komonoméru v hmotnostných percentách bol meraný pomocou protónovej NMR.

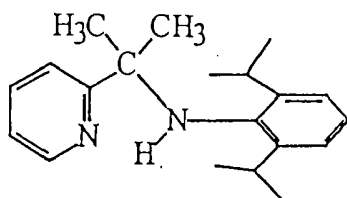
$$MWD = M_w / M_n.$$

Index I_{21} bol meraný podľa postupu ASTM D – 1238, podmienka E, pri 190 °C.

Hodnota "PPH" vyjadruje produkciu v librách za hodinu. Hodnota "mPPH" vyjadruje produkciu v mililibrách za hodinu. Hodnota "ppmw" predstavuje počet dielov v milióne dielov pri hmotnostnom vyjadrení.

Katalyzátor A predstavuje (1 – (2 – pyridyl) N – 1 – metyletyl) (1 – N – 2,6 – diizopropylfenyl – amido) zirkóniumtribenzyl, ktorý môže byť pripravený nasledujúcim spôsobom:

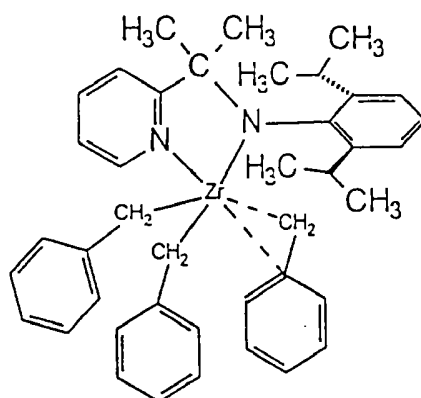
1. Príprava [1 – (2 – pyridyl) N – 1 – metyletyl] [1 – N – 2,6 – diizopropylfeny] amínu:



V suchom boxe bolo 22,45 mmol (6,34 gramu) 2 – acetylpyridín (2,6 – diizopropylfenyylimínu) umiestneného do nádoby s objemom 250 mililitrov s guľatým dnom vybavenej miešacou tyčinkou a priehradkou. Táto nádoba bola utesnená, vybratá zo suchého boxu a umiestnená do priestoru premývaného dusíkom. Potom bol pridaný suchý toluén (50 mililitrov) a miešal sa, aby došlo k rozpusteniu ligandu. Nádoba bola ochladená na teplotu 0 °C v kvapalnom kúpeli obsahujúcom ľad. Potom sa počas desiatich minút po kvapkách pridával trimetylhlínik (Aldrich, 2,0 M v toluéne). Teplota reakcie sa udržiavala tak, aby nepresiahla 10 °C. Keď bolo ukončené pridávanie trimetylhlínika, nechala sa vzniknutá zmes tak, aby sa mohla pomaly ohriať na izbovú teplotu a potom bola umiestnená v olejovom kúpeli a zahrievaná počas 25 minút na teplotu 40 °C. Nádoba bola potom vybraná z olejového kúpeľa a umiestnená do ľadového kúpeľa. K tomuto kúpeľu bol následne pripravený nástavec umožňujúci dávkovanie po kvapkách a obsahujúci 100 mililitrov 5 % roztoku KOH. Prítomný hydroxid bol potom v časovom úseku jednej hodiny po kvapkách pridávaný k reakcii. Vzniknutá zmes sa preniesla do deličky. Vodná vrstva bola oddelená. Vrstva rozpúšťadla sa premyla pomocou 100 mililitrov vody a potom pomocou 100 mililitrov solanky. Červenohnedý kvapalný produkt bol vysušený pomocou síranu sodného, vákuovo vystripaný a umiestnený cez noc do vysokého vákuu.

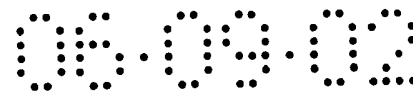
Potom sa 80 mililitrov červenohnedej kvapaliny previedlo do Schlenkovej nádoby s objemom 200 mililitrov vybavenej miešacou tyčinkou. K tejto fľaši sa pripevnila destilačná hlava s kondenzačným nástavcom vyplneným suchým ľadom. Táto zmes sa destilovala pri vákuu, pričom sa získal výtlačok približne 70 gramov tmavo žltého viskózneho kvapalného produktu.

2. Príprava [1 – (2 – pyridyl) N – 1 – metyletyl] [1 – N – 2,6 – diizopropylfenyl – amido] zirkóniumtribenzylu:



V tmavej miestnosti a tmavom suchom boxe sa 5,0 mmol (1,45 gramu) ligandu vytvoreného v príklade 1, umiestnilo do Schlenkovej trubice s objemom 100 mililitrov vybavenej miešacou tyčinkou. Tento ligand bol rozpustený v 5 mililitroch toluénu. Do druhej nádoby vybavenej miešacou tyčinkou sa priviedlo 5,5 mmol (2,5 gramu) tetrabenzylzirkónia a 10 mililitrov toluénu.

Roztok ligandu bol prevedený do roztoku tetrabenzylzirkónia. Nádoba bola prekrytá fóliou a ponechaná v miešanom stave pri izbovej teplote v suchom boxe. Po šiestich hodinách pri izbovej teplote sa k reakčnému roztoku pridalo 80 mililitrov suchého hexánu a roztok sa nechal cez noc v miešanom stave. Reakčná zmes sa prefiltravala cez stredne porézny filter, pričom sa získali približne dva gramy svetlo žltého tuhého produktu.



Katalyzátor B predstavuje tetrahydroindenylzirkóniumtrispivalát, metalocénová zlúčenina s objemnými ligandami, ktorá sa môže pripraviť uskutočnením nasledujúcich všeobecných reakcií:

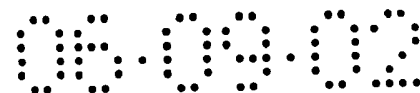
1. $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4 + \text{IndH} \rightarrow \text{IndZr}(\text{NEt}_2)_3 + \text{Et}_2\text{NH}$
2. $\text{IndZr}(\text{NEt}_2)_3 + 3 (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H} \rightarrow \text{IndZr}[\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)]_3 + \text{Et}_2\text{NH}$

kde Ind predstavuje tetrahydroindenyl, zatiaľ čo Et predstavuje etyl.

Katalyzátor C bol pripravený nasledujúcim spôsobom:

1. Ligand [(2, 4, 6 - Me₃C₆H₂) NHCH₂CH₂]₂NH (ligand I) bol pripravený nasledujúcim spôsobom:

Do dvojlitrovej Schlenkovej fľaše vybavenej jedným vývodom a magnetickým miešadlom sa priviedli dietyléntriámín (23,450 gramu, 0,277 mol), 2 – brómmesitylén (90,51 gramu, 0,455 mol), tris (dibenzylidénacetón) – dipalládium (1,041 gramu, 1,14 mmol), racemický 2,2'- bis (difenylofosfín) – 1,1'- binaftyl (racemický BINAP) (2,123 gramu, 3,41 mmol), terc – butoxid sodný (65,535 gramu, 0,682 mol) a toluén (800 mililitrov), kde bol tento krok uskutočnený pod suchým dusíkom neobsahujúcim kyslík. Reakčná zmes sa miešala a zahriala na teplotu 100 °C. Po 18 hodinách bola reakcia kompletná, ako sa usúdilo pomocou techniky protónovej NMR spektroskopie. Všetky ostávajúce manipulácie sa mohli uskutočniť na vzduchu. Všetko rozpúšťadlo bolo odstránené z vakuu a zvyškové produkty boli rozpustené v jednom litri dietyléteru. Tento éter bol najprv premytý vodou (3 x 250 mililitrov), potom nasýtený vodným roztokom NaCl (180 gramov v 500 mililitroch) a vysušený pomocou síranu horečnatého (30 gramov). Odstránenie éteru vo vakuu poskytlo červený olej, ktorý sa sušil po dobu 12 hodín pri vakuu pri teplote 70 °C.



(Výt'azok: 71,10 gramu, 92%).

^1H NMR (C_6D_6) δ :

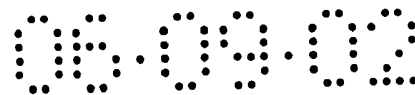
6,83 (s, 4), 3,39 (br s, 2), 2,86 (t, 4), 2,49 (t, 4), 2,27 (s, 12), 2,21 (s, 6), 0,68 (br s, 1).

Príprava katalyzátora C.

Roztok katalyzátora C v toluéne s koncentráciou 1,5 % hmotnostných sa pripravil nasledujúcim spôsobom:

Poznámka: Všetky nižšie uvedené procedúry boli realizované vo vákuovom boxe.

1. Do jednolitrovej Erlenmeyerovej banky vybavenej miešacou tyčinkou potiahnutou teflónom sa odvážilo 100 gramov prečisteného toluénu.
2. Pridalo sa 7,28 gramu tetrabenzylzirkónia.
3. Roztok sa dal do miešacieho zariadenia a miešal sa po dobu 5 minút. Všetky pevné látky prešli do roztoku.
4. Pridalo sa 5,42 gramu ligandu I.
5. Pridalo sa ďalších 551 gramov prečisteného toluénu a zmes sa miešala po dobu 15 minút. V roztoku neostali nijaké pevné látky.
6. Roztok katalyzátora sa nalial do čistého vypláchnutého jednolitrového Whiteyho vzorkovacieho valca, označený nálepkou, vybratý z rukávového boxu a umiestnený do priestoru na ďalšie účely.



Alternatívna príprava

$((2, 4, 6 - \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2) \text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH})\text{Zr} (\text{CH}_2\text{Ph})_2$:

Do nádoby s objemom 500 mililitrov s guľatým dnom vybavenej magnetickou miešacou tyčinkou boli pod suchým dusíkom neobsahujúcim kyslík umiestnené tetrabenzylzirkónium (Boulder Scientific) (41,729 gramu, 91,56 mmol) a 300 mililitrov toluénu. Vyššie špecifikovaný pevný ligand I (32,773 gramu, 96,52 mmol) sa potom pridal v priebehu jednominútového miešania (požadovaná zlúčenina sa vyzrážala). Objem suspenzie sa zredukoval na 100 mililitrov a potom sa počas miešania pridalo 300 mililitrov pentánu. Pomocou filtrácie sa získal pevný žltó – oranžový produkt, ktorý sa vysušil vo vákuu.

Výťažok: 44,811 gramu (80 %).

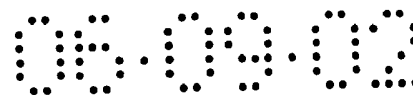
^1H NMR (C_6D_6) δ :

7,22 – 6,81 (m, 12), 5,90 (d, 2), 3,38 (m, 2), 3,11 (m, 2), 3,01 (m, 1), 2,49 (m, 4), 2,43 (s, 6), 2,41 (s, 6), 2,18 (s, 6), 1,89 (s, 2), 0,96 (s, 2).

Katalyzátor D predstavuje indenylzirkóniumtrispivalát, metalocénovú zlúčeninu s objemnými ligandami, ktorá sa dá pripraviť uskutočnením nasledujúcich všeobecných reakcií.

- $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4 + \text{IndH} \rightarrow \text{IndZr}(\text{NEt}_2)_3 + \text{Et}_2\text{NH}$
- $\text{IndZr}(\text{NEt}_2)_3 + 3 (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H} \rightarrow \text{IndZr}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3))_3 + \text{Et}_2\text{NH}$

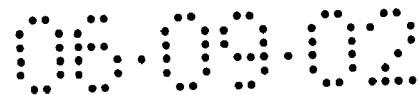
kde Ind predstavuje indenyl, zatiaľ čo Et predstavuje etyl.



Príklad 1

Nabiehanie oboch katalyzátorov v rovnakej dobe

V 14 – palcovom (35,6 cm) poloprevádzkovom reaktore na reakcie v plynnej fáze bol vyrobený etylén – hexénový kopolymér, kde bol tento reaktor prevádzkovaný pri teplote 85 °C a pri celkovom tlaku v reaktore 350 psi (2,4 MPa), pričom tento reaktor bol vybavený vodou chladeným tepelným výmenníkom. Reaktor bol vybavený pretlakovým zariadením vykazujúcim produktivitu 1600 PPH recyklovaného plynného prúdu. (Pretlakové zariadenie je tu použité na vytvorenie zóny chudobnej na častice v reaktore s fluidným lôžkom na reakcie v plynnej fáze. Pozri napríklad patent Spojených štátov amerických č. 5 693 727). Zúžená tryska na vstrekovanie katalyzátora s veľkosťou ústia 0,041 palca (0,1 cm) bola umiestnená v plynnom prúde pretlakového zariadenia. Pred privedením katalyzátorového vstupného prúdu bol tlak etylénu približne 220 psi (1,5 MPa), koncentrácia 1 – hexénu bola približne 0,6 % molárnych a koncentrácia vodíka bola približne 0,25 % molárnych. Dusík bol privedený do reaktora ako prídavný plyn v množstve približne 5 až 8 PPH. Katalyzátorový roztok bol predstavovaný roztokom katalyzátora A a katalyzátora B v toluéne, kde molárny pomer týchto dvoch katalyzátorov bol 1 : 1. Katalyzátorový vstupný prúd bol zahájený pri rýchlosti 13 kubických centimetrov za hodinu, čo bolo dostatočné na dosiahnutie požadovanej produkcie 17 libier za hodinu (7,8 kg / hodinu). Katalyzátor a aktivátor (modifikovaný metylalumínioxán, MMAO – 3A, 1 % hmotnostné hliníka, komerčne dostupný od spoločnosti Akzo Chemicals, Inc. pod obchodným označením Modified Metylalumoxane type 3A, chránený pod patentovým číslom US 5 041 584) boli zmiešané spôsobom in – line pred priechodom vstrekovacou tryskou do fluidného lôžka. Pomer MMAO voči katalyzátoru bol kontrolovaný tak, aby molárny pomer A1 : Zr bol 300 : 1. Do vstrekovacej trysky sa taktiež pridával dusík v množstve 5,0 libier za hodinu (2,3 kg / hodinu) a 1 – hexén v množstve 0,20 libier za hodinu (0,1 kg / hodinu). Týmto spôsobom sa získal bimodálny polymér vykazujúci hodnotu indexu I_{21} 0,43 dg / minútu a

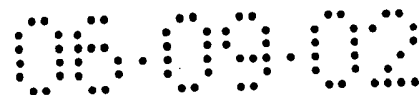


hustotu $0,942 \text{ g / cm}^3$. Priemerná veľkosť častíc polyméru bola 0,023 palca (0,06 cm). Pomocou techniky röntgenovej fluorescencie sa zistil zvyškový obsah zirkónia 2,2 ppmw.

Príklad 2

Privedenie najprv katalyzátora na produkt s vysokou molekulovou hmotnosťou

V 14 – palcovom (35,6 cm) poloprevádzkovom reaktore na reakcie v plynnej fáze bol vyrobený etylén – hexénový kopolymér, kde bol tento reaktor prevádzkovaný pri teplote $85 \text{ }^\circ\text{C}$ a pri celkovom tlaku v reaktore 350 psi (2,4 MPa), pričom tento reaktor bol vybavený vodou chladeným tepelným výmenníkom. Reaktor bol vybavený pretlakovým zariadením vykazujúcim produktivitu 1600 PPH recyklovaného plynného prúdu. (Pretlakové zariadenia je tu použité na vytvorenie zóny chudobnej na častice v reaktore s fluídny m lôžkom, na reakcie v plynnej fáze. Pozri napríklad patent Spojených štátov amerických č. 5 693 727). Zúžená tryska na vstrekovanie katalyzátora s veľkosťou ústia 0,055 palca (0,14 cm) bola umiestnená v plynnom prúde pretlakového zariadenia. Pred privedením katalyzátorového vstupného prúdu bol tlak etylénu približne 220 psi (1,5 MPa), koncentrácia 1 – hexénu bola približne 0,3 % molárnych a koncentrácia vodíka bola približne 0,12 % molárnych. Katalyzátor C bol rozpustený do formy roztoku v toluéne s koncentráciou 0,5 % hmotnostných a bol privádzaný do reaktora pri rýchlosti 12 kubických centimetrov za hodinu. Kokatalyzátor MMAO – 3A, (1 % hmotnostné hliníka) bol zmiešaný s katalyzátorom C vo vstupnom prúde pred vstupom do reaktora pri molárnom pomere Al / Zr 400 : 1. Výrobná rýchlosť bola približne 24 libier za hodinu (10,9 kg / hodinu). Do vstrekovacej trysky bol taktiež pridávaný dusík v množstve 5,0 libier za hodinu (2,3 kg / hodinu), 1 – hexén v množstve 0,10 libier za hodinu (0,05 kg / hodinu) a izopentán v množstve 0,2 libier za hodinu (0,09 kg / hodinu). Výsledný polymér vykazoval hodnotu indexu toku taveniny $0,31 \text{ dg / minútu}$ a hustotu $0,935 \text{ g / cm}^3$. Rýchlosť privádzania



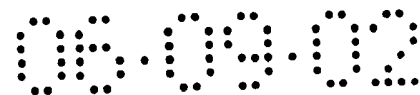
katalyzátora bola následne redukovaná na 6 kubických centimetrov katalyzátora C za hodinu a do vstrekovacieho prúdu sa pri rýchlosti 13 kubických centimetrov za hodinu pridával roztok obsahujúci 0,125 % hmotnostného indenylzirkóniumtrispivalátu (katalyzátor D) v hexáne. Celkové poradie pridávaných látok začínalo hexénom a MMAO zmiešaným s katalyzátorom D, potom sa pridal roztok katalyzátora C a následne izopentán a dusík. Pomer Al / Zr na celý systém bol približne 500. V priebehu šiestich hodín pridávania katalyzátora D vykazoval bimodálny polymér hodnotu indexu I21 12,9 dg / minútu, 130 MFR a hustotu 0,953 g / cm³. Priemerná veľkosť častíc polyméru bola 0,0479 palca (0,12 cm). Pomocou techniky röntgenovej fluorescencie bol zistený zvyškový obsah zirkónia 0,7 ppmw.

Príklad 3

Privádzanie najprv katalyzátora na produkt s nízkou molekulovou hmotnosťou.

Pomocou bimodálneho katalyzátorového systému bola vytvorená fólia z produktu s vysokou molekulovou hmotnosťou a vysokou hustotou (HMWHD). Katalyzátor D tu produkoval zložku s nízkou molekulovou hmotnosťou (LMWC), zatiaľ čo katalyzátor C produkoval zložku s vysokou molekulovou hmotnosťou (HMWC).

Pred spustením katalyzátorových prúdov bol reaktor privedený na nasledujúce podmienky: teplota lôžka 85 °C, celkový tlak 350 psi / 2,4 MPa, parciálny tlak zložky C₂ 220 psi (15,2 MPa), pomer zložiek C₂ / C₂ 0,005, obsah vodíka 1200 ppm. Prúd nosného dusíka, ktorý sa naväzoval na katalyzátorový prívod približne 5 stôp (1,52 metra) od vstrekovacieho vstupu, bol zahájený pri rýchlosti 2,0 libier za hodinu (0,91 kg / hodinu). Ochranný dusík, ktorý pomáhal vytvárať zónu bez prítomnosti častíc v mieste vstrekovania katalyzátora do reaktora, bol zahájený pri rýchlosti 2,5 libier za hodinu (1,13 kg / hodinu).



Najprv bol do reaktora zahájený prívod roztoku katalyzátora D v hexánovom rozpúšťadle s koncentráciou 0,125 % hmotnostných, kde bola rýchlosť privádzania 20 kubických centimetrov za hodinu. Hexénový impulz (ktorý bol predstavovaný malým množstvom hexénu pridaného do systému) kontaktoval katalyzátor D bezprostredne pod linárnym čerpadlom a pomáhal niesť katalyzátor smerom po prúde. Objemový pomer hexénového impulzu voči katalyzátoru D bol nastavený na hodnotu 2,70. MMAO (3,55 % hmotnostných A1 v hexáne) kontaktoval prúd tvorený katalyzátorom D a hexénovým impulzom prostredníctvom 100 cm³ špirály. Prúd MMAO bol kontrolovaný tak, aby bol molárny pomer A1 / Zr 700.

Pred privedením katalyzátora na zložku s vysokou molekulovou hmotnosťou bol vytvorený správny produkt s nízkou molekulovou hmotnosťou. Cieľová hodnota indexu taveniny bola 550 dg / minútu, a táto hodnota sa dosiahla nastavením koncentrácie vodíka. Privádzacia koncentrácia vodíka bola 1200 ppm, kde sa dosiahla hodnota indexu toku taveniny približne 350 dg / minútu. Koncentrácia vodíka bola preto nastavená na 1350 ppm, aby sa získal produkt s indexom toku taveniny 550 dg / minútu.

Akonáhle sa získal požadovaný produkt s nízkou molekulovou hmotnosťou, bol zahájený prívod katalyzátora C pri rýchlosti 6,8 kubických centimetrov za hodinu. Týmto spôsobom sa dosiahol molárny pomer katalyzátora C voči katalyzátoru D 1,5. Prúd katalyzátora C sa zmiešal s prúdom katalyzátora D pod špirálou zaisťujúcou kontakt katalyzátora D a MMAO. Tento prúd sa privádzal do reaktora prostredníctvom vstrekovacej trysky s priemerom 0,055 palca (0,14 cm). Získaný produkt vykazoval index toku taveniny I_{21} 8,24 dg / minútu, hustotu 0,950 g / cm³ a hodnotu 0,0224 v APS. Pomocou techniky röntgenovej fluorescencie sa zistil zvyškový obsah zirkónia 0,80 ppmw.

Všetky tu opísané dokumenty sú v tomto texte uvedené ako odkazové materiály, vrátane všetkých prioritných dokumentov a/alebo testovacích procedúr. Ako je zrejme z predchádzajúceho všeobecného opisu a zo špecifických uskutočnení, kde bolo uskutočnenie vynálezu ilustrované a podrobne opísané, môžu sa realizovať rôzne modifikácie bez odchýlenia sa od podstaty a účelu vynálezu. Vynález teda nie je vyššie uvedeným spôsobom limitovaný.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob privádzania viaczložkových katalyzátorov do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo na reakcie v suspenzii **vyznačujúci sa tým, že** zahŕňa:

(a) privedenie jedného alebo viacerých olefínov, prvého katalyzátora, aktivátora a prípadne taktiež vodíka do reaktora a umožnenie polymerizácie olefínov,

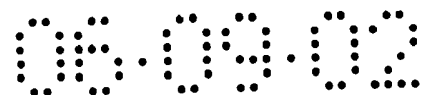
(b) získanie polyolefínov,

(c) skombinovanie druhého katalyzátora, prípadne taktiež tretieho katalyzátora a/alebo prípadne taktiež aktivátora s prvým katalyzátorom a aktivátorom a potom privedenie tejto kombinácie do reaktora a umožnenie polymerizácie olefínov.

2. Spôsob podľa nároku 1 **vyznačujúci sa tým, že** ak polyolefín získaný v kroku (b) nie je požadovaným polyolefínom, je následne uskutočňovaná zmena jednej, alebo viacerých reakčných podmienok, až kým sa získa požadovaný polyolefín, kde jedna alebo viac menených podmienok zahŕňa:

(i) zmenu množstva prvého katalyzátora v polymerizačnom systéme a/alebo

(ii) zmenu množstva druhého katalyzátora v polymerizačnom systéme a/alebo



- (iii) prídanie vodíka do polymerizačného procesu a/alebo
- (iv) zmenu množstva kvapaliny a/alebo plynu, ktoré je odvádzané a/alebo vyplachované z daného procesu a/alebo
- (v) zmenu množstva a/alebo zloženia regenerovanej kvapaliny a/alebo regenerovaného plynu, ktoré sú opäť vračané do polymerizačného procesu, kde sú táto regenerovaná kvapalina alebo plyn získané z polyméru odchádzajúceho z daného polymerizačného procesu a/alebo
- (vi) použitie hydrogenačného katalyzátora v polymerizačnom procese a/alebo
- (vii) zmena polymerizačnej teploty a/alebo
- (viii) zmena parciálneho tlaku olefinu v polymerizačnom procese a/alebo
- (ix) zmena pomeru aktivátora voči katalyzátoru a/alebo
- (x) zmena doby, po ktorú je katalyzátor v kontakte s aktivátorom pred privedením do kontaktu s monomérom olefinu.

3. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov **vyznačujúci sa tým, že** koncentrácia vodíka prítomného v reaktore, alebo v prúde recyklovaného plynu reaktora sa meria vtedy, keď sa vytvára požadovaný polyolefín z kroku (b), pričom s výhodou koncentrácia vodíka nie je v rámci kroku (c) zmenaná viac, ako aby bola o 50 % väčšia, alebo menšia ako koncentrácia nameraná v nároku 3.

4. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov **vyznačujúci sa tým, že** ďalej zahŕňa jeden, alebo viac z nasledujúcich krokov:

(d) určenie, či polyolefín produkovaný v priebehu kroku (c) je požadovaným polyolefínom, a ak nie je, uskutočňuje sa zmena pomeru prvého katalyzátora voči druhému katalyzátoru, ktoré sú privádzané do reaktora, alebo

(d) privedenie tretieho katalyzátora, prípadne taktiež aktivátora, do reaktora alebo

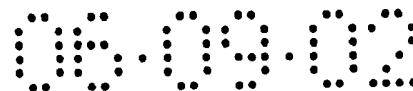
(d) získanie polyolefínu

(e) určenie, či polyolefín produkovaný v priebehu kroku (d) je požadovaným polyolefínom, a ak nie je, uskutočňuje sa zmena jednej alebo viacerých reakčných podmienok, s výhodou zmena koncentrácie vodíka, a

(f) privedenie tretieho katalyzátora, a prípadne taktiež aktivátora, a umožnenie polymerizácie olefínov.

5. Spôsob podľa nároku 4 **vyznačujúci sa tým, že** koncentrácia vodíka sa nemení o viac ako 40 %, vo výhodnom uskutočnení o viac ako 30 % alebo viac, v obzvlášť výhodnom uskutočnení o viac ako 20 % alebo viac, v najvýhodnejšom uskutočnení o viac ako 10 % alebo viac, v porovnaní s koncentráciou vodíka nameranou podľa nároku 3.

6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich **nárokov** **vyznačujúci sa tým, že** daný olefín zahŕňa etylén a alfa – olefínový monomér obsahujúci od troch do pätnásť uhlíkových atómov.

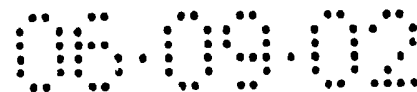


7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich **nárokov vyznačujúci sa tým, že** prvý katalyzátor produkuje polyolefín vykazujúci nižšiu molekulovú hmotnosť, ako akú produkuje druhý katalyzátor, kde sú oba polyméry polymerizované nezávisle v identických systémoch.

8. Spôsob podľa nároku **7 vyznačujúci sa tým, že** prvý katalyzátor produkuje polyolefín vykazujúci molekulovú hmotnosť nižšiu ako 50 000, s výhodou nižšiu ako 80 000, a druhý katalyzátor produkuje polyolefín vykazujúci molekulovú hmotnosť vyššiu ako 100 000, s výhodou vyššiu ako 200 000.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich **nárokov vyznačujúci sa tým, že** rozpadové rýchlosti katalyzátorov sa navzájom pohybujú v rozmedzí 40 %, vo výhodnom uskutočnení v rozmedzí 10 %.

10. Spôsob privádzania viaczložkových katalyzátorov do reaktora na reakcie v plynnej fáze, alebo na reakcie v suspenzii **vyznačujúci sa tým, že** zahŕňa privedenie jedného, alebo viacerých olefínov, prvého katalyzátora a prvého aktivátora a druhého katalyzátora a prípadne taktiež aktivátora do reaktora, kde sú tieto katalyzátory a prvý aktivátor a prípadne taktiež dodatočný aktivátor vzájomne skombinované pred privedením do reaktora, kde s výhodou sú katalyzátory a prvý aktivátor, a prípadne tiež dodatočný aktivátor privedené do reaktora v kvapaline.



11. Spôsob kontroly polymerizačného produktu vytvoreného pomocou dvoch alebo viac katalyzátorov **vyznačujúci sa tým, že** zahŕňa nezávislú on – line kontrolu množstva každého katalyzátora, ktorý je privedený do reaktora, za predpokladu, že katalyzátory sú skombinované pred vstupom do reaktora.

12. Spôsob podľa nároku **11** **vyznačujúci sa tým, že** do reaktora je okrem katalyzátorov navyše privedený jeden, alebo viac aktivátorov, kde množstvo aktivátorov privedených do reaktora sa nezávisle kontroluje spôsobom on – line, za predpokladu, že sú aktivátory skombinované prinajmenšom s jedným katalyzátorom pred vstupom do reaktora, kde sú s výhodou katalyzátory a aktivátory privedené do reaktora v kvapaline.