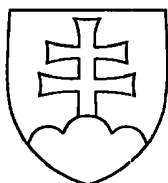


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania prihlášky: **23. 6. 1999**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **09/113 216**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **10. 7. 1998**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 10. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US99/14214**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO00/02931**

(11), (21) Číslo dokumentu.

20-2001

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ ·

**C08F 10/02,
C08F 4/642,
C08F 4/646,
C08F 4/69**

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

(72) Pôvodca: **Agapiou Agapios Kyriacos, Humble, TX, US;
Kuo Chi-I, Humble, TX, US;
Glowczwski David Michael, Baytown, TX, US;
Ackerman Steven Kent, Baytown, TX, US;**

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Katalytická kompozícia, spôsob jej výroby a použitie v polymerizačnom postupe**

(57) Anotácia:
Opisuje sa katalytická kompozícia pozostávajúca z polymeryzačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli s teplotou tavenia od 100 do 200 °C, pričom katalyzátor je nanosený na nosiči, najvýhodnejšie anorganickom oxide. Spôsob výroby kompozície miešaním jednotlivých zložiek v rozpätí od 1 minúty do 12 hodín v suspenzii alebo v plynnej fáze.

SK 20-2001 A3

KATALYTICKÁ KOMPOZÍCIA, SPÔSOB JEJ VÝROBY A POUŽITIE V POLYMERIZAČNOM POSTUPE

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalytickej kompozície a spôsobu prípravy tejto katalytickej kompozície a okrem toho použitia tejto katalytickej kompozície v procese polymerizácie olefinov. Vynález je najmä zameraný na spôsob prípravy katalytickej kompozície na báze katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom a/alebo katalytického systému bežného typu s prechodným kovom a karboxylátovej kovovej soli.

Doterajší stav techniky

Pokroky v odbore polymerizácie a vo výrobe katalyzátorov dospeli v poslednej dobe do štádia, keď je možné vyrábať mnoho nových polymérov so zdokonalenými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ktoré sú využiteľné v širokej škále vynikajúcich produktov a aplikácií. S vývojom nových katalyzátorov sa veľmi rozšírila voľba typu polymerizácie (v roztoku, v suspenzii, za vysokého tlaku alebo v plynnej fáze). Rovnako pokroky v technológii polymerizácie vedú k uskutočneniu týchto procesov účinnejším, vysoko produktívnym a ekonomicky uskutočniteľným spôsobom. Zvláštnym príkladom týchto procesov je vývoj technologických procesov, pri ktorých sa používa katalytický systém metalocénu s objemným ligandom. Bez ohľadu na tieto technologické pokroky v priemysle polyolefinov stále existujú všeobecné problémy, ako i nové úlohy spojené s prevádzkyschopnosťou procesu. Napríklad zostáva problém tendencie zanášania alebo vzniku šítov (plátov) pri vykonávaní polymerizačného procesu v plynnej fáze alebo v suspenzii.

Napríklad pri uskutočňovaní kontinuálneho procesu v suspenzii môže viesť usadzovanie na stenách reaktora, ktoré pôsobia ako teplosmenné plochy, k mnohým prevádzkovým problémom. Zlý prenos tepla počas polymerizácie môže viesť k priľnutiu častíc polyméru na stenách reaktora. Tieto častice

polyméru môžu pokračovať v polymerizácii na stenách a môžu viesť k predčasnému odstaveniu reaktora. Rovnako sa môže podľa podmienok v reaktore časť polyméru rozpúšťať v rozpúšťadle v reaktore a môže sa znovu usadzovať napríklad na teplosmenných plochách.

Pri uskutočňovaní obvyklého kontinuálneho procesu v plynnej fáze sa z mnohých dôvodov používa systém recyklovania vrátane odvodu tepla vznikajúceho pri procese polymerizácie. Znečisťovanie, tvorba plátov (šítov) a/alebo vznik statickej elektriny môže pri uskutočňovaní kontinuálneho procesu v plynnej fáze viesť k neefektívnej prevádzke rôznych reaktorových systémov. Napríklad ak je ovplyvnený chladiaci mechanizmus v recyklačnom systéme, alebo ak sú ovplyvnené snímače teploty pre riadenie procesu a rozdeľovacie dosky, môže to viesť k skorému odstaveniu reaktora.

Zistenie a riešenia rôznych problémov s prevádzkyschopnosťou procesu boli uverejnené mnohými odborníkmi pracujúcimi v danom odbore. Napríklad ako patenty je možné uviesť patenty Spojených štátov amerických č. US 4 792 592, 4 803 251, 4 855 370 a 5 391 657, ktoré všetky pojednávajú o metódach zníženia vzniku statickej elektriny v polymerizačnom procese zavedením napríklad vody, alkoholov, ketónov a/alebo anorganických prísad do procesu; medzinárodnú zverejnenú prihlášku vynálezu PCT WO 97/14721 z 24. apríla 1997, ktorá hovorí o potláčaní jemných častíc, ktoré môžu vyvolať vznik plátov (šítov), pridaním inertného uhľovodíka do reaktora; patent Spojených štátov amerických č. 5 627 243, ktorý hovorí o novom type rozdeľovacej dosky na použitie v reaktoroch s fluidným lôžkom v plynnej fáze; medzinárodná zverejnená prihláška vynálezu PCT WO 96/08520, ktorá opisuje zabránenie zavedenia čistiaceho prostriedku do reaktora; patent Spojených štátov amerických č. 5 461 123, v ktorom sa opisuje použitie zvukových vln na zníženie tvorby plátov; patent Spojených štátov amerických 5 066 736 a európsky patent EP-A1 0 549 252, v ktorých sa opisuje zavádzanie prostriedku pre retardovanie aktivity do reaktora za účelom zníženia tvorby aglomerátov; patent Spojených štátov amerických č. 5 610 244, v ktorom sa navrhuje zavedenie spracovávaného monoméru do reaktora priamo nad lôžko, aby sa

zabránilo usadzovaniu a aby sa zlepšila kvalita polyméru; patent Spojených štátov amerických č. 5 126 414, v ktorom sa navrhuje zaradenie systému odstraňovania oligoméru na zníženie zanášania rozdeľovacej dosky a na získanie polymérov bez gélu; európsky patent č. EP-A1 0 453 116 z 23. októbra 1991, v ktorom sa navrhuje zavádzanie antistatických činidiel do reaktora aby sa znížilo množstvo plátov a aglomerátov; patent Spojených štátov amerických č. 4 012 574, v ktorom sa opisuje metóda pridávania povrchovo aktívnej zlúčeniny zo skupiny perfluóruhlodíkov do reaktora za účelom zníženia zanášania; patent Spojených štátov amerických č. 5 026 795, v ktorom ide o pridávanie antistatického činidla s kvapalným nosičom do polymerizačného pásma reaktora; patent Spojených štátov amerických č. 5 410 002, v ktorom sa navrhuje použitie bežného katalyzátora Ziegler-Natta z titánu a horčíka na bežnom nosičovom materiáli, pričom sa do reaktora pridáva zvolené antistatické činidlo za účelom zníženia zanášania; patenty Spojených štátov amerických č. 6 034 480 a 5 034 481, v ktorých sa navrhuje použitie reakčného produktu bežného titánového katalyzátora Ziegler-Natta s antistatickým činidlom na výrobu polymérov etylénu s ultravysokou molekulovou hmotnosťou; patent Spojených štátov amerických č. 3 082 198, v ktorom sa opisuje zavedenie určitého množstva karboxylovej kyseliny v závislosti od množstva vody v procese polymerizácie etylénu pomocou organokovového katalyzátora na báze titánu a hliníka v uhľovodíkovom kvapalnom prostredí; a patent Spojených štátov amerických č. 3 919 185, v ktorom sa navrhuje proces vykonávaný v suspenzii používajúci nepolárne uhľovodíkové rozpúšťadlo a bežný katalyzátor typu Ziegler-Natta alebo Phillips a soľ organickej kyseliny s viacmocným kovom a s molekulovou hmotnosťou aspoň 300.

Z doterajšieho stavu techniky je známy rad rôznych ďalších spôsobov zlepšenia prevádzkyschopnosti polymerizačných systémov, vrátane metód potiahnutia polymerizačného zariadenia, ako je napríklad spracovanie stien reaktora pomocou zlúčenín chrómu, ktoré je opisované v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 532 311 a 4 876 320; vstrekovanie rôznych činidiel do procesu, napríklad metóda opisovaná v medzinárodne zverejnenej patentovej prihláške PCT WO 97/46599 z 11. novembra 1997, v ktorej sa opisuje

nastrekovanie nenaneseného rozpustného katalytického systému metalocénového typu do voľného priestoru polymerizačného reaktora a nastrekovanie látok proti zanášanju alebo antistatických činidiel do reaktora; a ďalej kontrolovanie rýchlosti polymerizácie, najmä pri nábehu a rekonštruovaní reaktora.

Na zlepšenie prevádzkyschopnosti navrhujú iní odborníci pracujúci v tomto odbore modifikovanie katalytického systému prípravou tohto katalytického systému iným spôsobom. Napríklad tieto metódy podľa doterajšieho stavu techniky navrhujú kombinovanie zložiek katalytického systému v určitom poradí; zmenu pomerov rôznych zložiek katalytického systému; zmeny doby kontaktu a/alebo teploty pri kombinovaní zložiek katalytického systému; alebo jednoducho pridávanie rôznych zlúčenín do katalytického systému. Tieto technologické metódy alebo ich kombinácie sú v publikáciách podľa doterajšieho stavu techniky široko diskutované. Najmä sú v tomto odbore podrobne opisované rôzne postupy prípravy a získania katalytických systémov na báze metalocénu s objemným ligandom, najmä nanosené katalytické systémy metalocénu s objemným ligandom so zníženou tendenciou zanášania a s lepšou prevádzkyschopnosťou. Ako príklad týchto metód je možné uviesť: medzinárodnú zverejnenú prihlášku WO 96/11961 z 26. apríla 1996, v ktorej sa navrhuje použitie antistatického činidla ako zložky nanoseného katalytického systému na zníženie zanášania a tvorby plátov (šítov) v polymerizačných procesoch uskutočnených v plynnej fáze, v suspenzii alebo v kvapaline; patent Spojených štátov amerických č. 5 293 278, ktorý je zameraný na predpolymerizáciu metalocénového katalyzátora alebo bežného katalyzátora typu Ziegler-Natta v prítomnosti antistatického činidla; patenty Spojených štátov amerických č. 5 332 706 a 5 473 028, ktoré sú zamerané na zvláštnu technológiu vytvárania katalyzátora začiatočnou impregnáciou; patenty Spojených štátov amerických č. 5 427 991 a 5 643 847, v ktorých sa opisuje vytváranie chemickej väzby nekoordinovaných aniónových aktivátorov na nosič; patent Spojených štátov amerických č. 5 492 975, v ktorom ide o katalytické systémy metalocénového typu viazané na polymér; patent Spojených štátov amerických č. 5 661 095, v ktorom sa opisuje metóda nanášania

metallocénového katalyzátora na kopolymér olefinu a nenasýteného silánu; medzinárodná zverejnená patentová prihláška WO 97/06186 z 20. februára 1997, v ktorej sa navrhuje metóda odstraňovania anorganických a organických nečistôt po vytvorení samotného metallocénového katalyzátora; medzinárodná zverejnená patentová prihláška PCT WO 97/15602 z 1. mája 1997, v ktorej ide o ľahko nanášané kovové komplexy; medzinárodná zverejnená patentová prihláška PCT WO 97/27224 z 31 júla 1997, v ktorej sa opisuje vytváranie nanesenej zlúčeniny prechodného kovu v prítomnosti nenasýtenej organickej zlúčeniny, ktorá má aspoň jednu koncovú nenasýtenú väzbu; a európsky patent EP-A2 811 638, v ktorej sa opisuje použitie metallocénového katalyzátora a aktivačného kokatalyzátora v polymerizačnom procese v prítomnosti antistatického činidla obsahujúceho dusík.

I keď všetky tieto možné riešenia môžu trochu znížiť hladinu zanášania alebo tvorbu vrstiev, použitie niektorých je nákladné a/alebo nemôže znížiť zanášanie a tvorbu vrstiev na úroveň dostatočnú pre úspešný chod kontinuálneho procesu, najmä procesov priemyselných alebo uskutočňovaných vo veľkom meradle.

Bolo by teda výhodné vyvinúť polymerizačný proces, ktorý by bolo možné uskutočňovať kontinuálnym spôsobom, pričom by bola dosiahnutá zvýšená prevádzkyschopnosť reaktora a súčasne by bolo možné vyrobiť nové a zdokonalené polyméry. Rovnako by bolo veľmi prospešné vyvinúť kontinuálne pracujúci polymerizačný proces so stabilnejšou produktivitou katalyzátora, so zníženými tendenciami k zanášaniu a tvorbe plátov alebo vrstiev a so zvýšenou prevádzkyschopnosťou.

Podstata vynálezu

Predmetný vynález poskytuje spôsob výroby nového a zdokonaleného katalyzátora a jeho použitie v procese polymerizácie. Tento postup zahŕňa krok spojenia, uvedenie do styku, miesenie a/alebo miešanie katalytického systému, výhodne naneseného katalytického systému s karboxylátovou

kovovou soľou. Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu katalytický systém obsahuje katalytickú zlúčeninu bežného typu na báze prechodného kovu. Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia tento katalytický systém obsahuje katalytickú zlúčeninu typu metalocénu s objemným ligandom. Kombinácia katalytického systému a karboxylátovej kovovej soli je použiteľná pre ktorýkoľvek proces polymerizácie olefinov. Výhodnými polymerizačnými procesmi sú procesy uskutočňované v plynnej fáze alebo v suspenzii, najvýhodnejší je proces uskutočňovaný v plynnej fáze.

Podľa ďalšieho aspektu predmetný vynález poskytuje spôsob výroby katalytickej kompozície, vhodnej na polymerizáciu olefinu(ov), ktorý zahŕňa kombinovanie, uvedenie do styku, miesenie a/alebo miešanie polymerizačného katalyzátora s aspoň jednou karboxylátovou kovovou soľou. Podľa jedného z konkrétnych uskutočnení je polymerizačným katalyzátorom bežný polymerizačný katalyzátor na báze prechodného kovu, výhodnejšie nenesený bežný polymerizačný katalyzátor na báze prechodného kovu. Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia je polymerizačným katalyzátorom katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom, najvýhodnejšie nanosený polymerizačný katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom.

Podľa jedného z aspektov je predmetný vynález zameraný na katalytickú kompozíciu obsahujúcu katalytickú zlúčeninu, výhodne bežnú katalytickú zlúčeninu na báze prechodného kovu, výhodnejšie katalytickú zlúčeninu metalocénového typu s objemným ligandom, aktivačnú zlúčeninu a/alebo kokatalyzátor, nosič a karboxylátovú kovovú soľ.

Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia postupu podľa vynálezu sa karboxylátová kovová soľ mieša, výhodne za sucha a najvýhodnejšie prevracaním za sucha v bubne alebo fluidným spôsobom, s naneseným katalytickým systémom, alebo s polymerizačným katalyzátorom obsahujúcim nosič. Podľa tohto najvýhodnejšieho uskutočnenia obsahuje polymerizačný katalyzátor aspoň jednu katalytickú metalocénovú zlúčeninu s objemným ligandom, aktivátor a nosič.

Podľa ďalšieho aspektu sa predmetný vynález týka spôsobu

polymerizácie olefinu(ov) v prítomnosti katalytickej kompozície obsahujúcej polymerizačný katalyzátor a karboxylátovú kovovú soľ, keď polymerizačný katalyzátor výhodne obsahuje nosič, výhodnejšie polymerizačný katalyzátor obsahuje jednu kombináciu alebo viac kombinácií katalytickej zlúčeniny bežného typu a/alebo katalytickú zlúčeninu metalocénového typu s objemným ligandom.

Vo výhodnom uskutočnení postupu výroby tejto katalytickej kompozície podľa vynálezu zahrňuje tento postup kroky kombinovania katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom, aktivátora a nosiča za vzniku naneseného katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom a uvedenie tejto nanasenej katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom do styku s karboxylátovou kovovou soľou. Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia sú nanesený katalytický systém metalocénového typu s objemným ligandom a karboxylátová kovová soľ v podstate v suchom stave alebo vo vysušenom stave.

Podľa ďalšieho aspektu sa predmetný vynález týka spôsobu polymerizácie olefinu(ov) v prítomnosti polymerizačného katalyzátora, ktorý bol kombinovaný, uvedený do styku, miešaný alebo miesený s aspoň jednou karboxylátovou kovovou soľou.

Vynález je zameraný na spôsob prípravy katalytickej kompozície a na samotný katalytický systém. Do rozsahu predmetného vynálezu rovnako patrí proces polymerizácie so zlepšenou prevádzkyschopnosťou a výrobnou kapacitou, dosiahnutou pomocou tejto katalytickej kompozície. Podľa predmetného vynálezu bolo prekvapivo zistené, že použitie karboxylátovej kovovej soli s katalytickým systémom vedie k podstatne zlepšenému polymerizačnému procesu. Zvlášť prekvapivá je táto skutočnosť v prípade, keď tento katalytický systém obsahuje katalytický systém typu metalocénu s objemným ligandom, a ešte viac v prípade, keď tieto katalyzátory typu metalocénu s objemným ligandom sú veľmi aktívne a/alebo spôsobujú vysoké inkorporovanie komonoméru.

Bez toho, že by nasledujúce úvahy boli obmedzované nejakými

teoretickými závermi predpokladá sa, že tieto katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom sú náchylnejšie na usadzovanie a/alebo tvorbu plátov. Usudzuje sa, že tieto katalyzátory s veľmi vysokou aktivitou môžu viesť ku vzniku lokálnych miest s extrémnou teplotou na rastúcich časticách polyméru. Teoreticky sa uvažuje, že tieto extrémne podmienky vedú ku zvýšenej hladine usadzovania a/alebo tvorbe vrstiev (čiže plátov alebo šítov). Rovnako sa hypoteticky usudzuje, že polyméry vyrobené pomocou katalyzátorov metalocénového typu s objemným ligandom vytvárajú veľmi tuhé vrstvy polyméru. Je teda obtiažne tieto vrstvy, ktoré sa môžu v reaktore vytvárať, rozrušiť a odstrániť.

Ďalej je veľmi prekvapivé, že polyméry s frakčným indexom toku taveniny a s vyššou hustotou je možné vyrábať pomocou kombinácie tohto polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli so zvýšenou prevádzkyschopnosťou. Tento objav je zvlášť dôležitý z toho dôvodu, že v priemysle polymérov je dobre známe, že z hľadiska prevádzkyschopnosti procesu sa tieto typy polymérov obtiažne vyrábajú.

Použitie ďalej podrobnejšie opísaných polymerizačných katalyzátorov v kombinácii s karboxylátovou kovovou soľou vedie k podstatnému zlepšeniu prevádzkyschopnosti procesu, k významnému zníženiu tvorby plátov alebo vrstiev a zanášaní, ku zlepšenej účinnosti katalyzátora, k lepšej morfológii častíc polyméru bez nepriaznivého účinku na fyzikálne vlastnosti polyméru a k možnosti vyrábať širší sortiment polymérov.

K uskutočňovaniu polymerizačného procesu podľa vynálezu sú vhodné všetky polymerizačné katalyzátory, vrátane bežných katalyzátorov na báze prechodného kovu. Zvlášť výhodné sú však procesy používajúce katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom s mostikovou väzbou. V nasledujúcom sú diskutované rôzne polymerizačné katalyzátory vhodných použití pre predmetný vynález, pričom však týmito skutočnosťami nie je rozsah predmetného vynálezu v žiadnom prípade obmedzovaný.

Bežnými katalyzátormi na báze prechodného kovu sú tradičné katalyzátory typu Ziegler-Natta a chrómové katalyzátory typu Phillips, ktoré sú

v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky dobre známe. Ako príklad bežných katalyzátorov na báze prechodných kovov je možné uviesť katalyzátory opisované 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, ktoré sú tu všetky myslené ako odkazové materiály. Tieto bežné katalytické systémy na báze prechodných kovov, ktoré je možné aplikovať v predmetom vynáleze, obsahujú zlúčeniny prechodných kovov zo skupiny III až VIII, výhodne zo skupín IVB až VIB periodickej tabuľky prvkov.

Tieto katalyzátory na báze prechodných kovov bežného typu je možné uviesť všeobecným vzorcom:



v ktorom:

M je kov zo skupín IIIB až VIII, výhodne zo skupiny IVB, výhodnejšie titán;

R je halogén alebo hydrokarbyloxyskupina; a

x je mocenstvo kovu M.

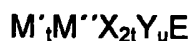
Ako príklad významu R, čím však nie je rozsah vynálezu v žiadnom prípade obmedzovaný, je možné uviesť alkoxyskupinu, fenoxyskupinu, bromid, chlorid a fluorid. Ako príklad katalyzátorov na báze prechodných kovov bežného typu, pričom však týmto nie je rozsah vynálezu v žiadnom prípade obmedzovaný, keď M je titán je možné uviesť $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ a $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

Katalytické zlúčeniny bežného typu obsahujúce prechodný kov na báze elektrón-donorových komplexov horčík/titán, ktoré sú vhodné na použitie podľa predmetného vynálezu, sú opisované napríklad v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 302 565 a 4 302 566, ktoré sú tu svojim celým obsahom myslené, ako odkazové materiály. Zvlášť výhodný je derivát $MgTiCl_6$ (etylacetát). V patente Veľkej Británie č. 2 105 355, ktorý je tu uvedený ako odkazový materiál, sa opisujú rôzne bežné katalytické zlúčeniny vanádu. Ako

príklad týchto bežných katalytických zlúčenín vanádia, ktoré však v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu, je možné uviesť oxychlorid vanadičný, alkoxyhalogenidy a alkoxydy, ako je napríklad VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$, kde Bu je butylová skupina, a $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; tetrahalogenid vanádia a alkoxyhalogenidy vanádia ako je napríklad VCl_4 a $\text{VCl}_3(\text{OBu})$; acetylacetonáty a chlóracetylacetonáty vanádia a vanadyly, ako je napríklad $\text{V}(\text{AcAc})_3$ a $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$, kde (AcAc) je acetylacetonát. Výhodnými katalytickými zlúčeninami vanádia bežného typu sú VOCl_3 , VOCl_4 , a $\text{VOCl}_2\text{-OR}$, kde R je uhľovodíková skupina, výhodne alifatická alebo aromatická uhľovodíková skupina obsahujúca 1 až 10 atómov uhlíka, ako je napríklad etylová skupina, fenylová skupina, izopropylová skupina, butylová skupina, propylová skupina, n-butylová skupina, izobutylová skupiny, *terc*-butylová skupina, hexylová skupina, cyklohexylová skupina, naftylová skupina, atď., a acetylacetonáty vanádia.

Medzi katalytické zlúčeniny chrómu bežného typu, často označované ako katalyzátory typu Phillips, ktoré sú vhodné na použitie v predmetnom vynáleze, je možné zaradiť CrO_3 , chromocén, silylchróman, chromylchlorid (CrO_2Cl_2), 2-etylhexanoát chrómu, acetylacetonát chrómu ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) a podobné ďalšie látky. Príklady týchto látok, ktoré však v žiadnom prípade rozsah vynálezu neobmedzujú sú uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 2 285 721, 3 242 099 a 3 231 550, ktoré sú tu uvedené ako odkazový materiál.

Ďalšie katalytické zlúčeniny na báze prechodných kovov bežného typu a katalytické systémy vhodné na použitie v súčasnom vynáleze, sú uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 124 532, 4 302 565, 4 302 566 a 5 763 723 a v európskych patentoch EP-A2 0 416 815 A2 a EP-A1 0 420 436, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazový materiál. Tieto katalyzátory na báze prechodných kovov bežného typu, ktoré sú vhodné pre účely predmetného vynálezu rovnako môžu mať všeobecný vzorec:



v ktorom:

M' znamená Mg, Mn a/alebo Ca;

t je číslo od 0,5 do 2;

M'' je prechodný kov Ti, V a/alebo Zr;

X je halogén, výhodne Cl, Br alebo I;

Y môžu mať rovnaký alebo rozdielny význam, pričom jednotlivo znamená halogén samotný alebo v kombinácii s kyslíkom, -NR₂, -OR, -SR, -COOR, alebo -OSOOR, kde R je hydrokarbylová skupina, najmä alkylová skupina, arylová skupina, cykloalkylová skupina alebo aralkylová skupina, acetylacetonátový anión v množstve, ktoré zodpovedá valenčnému stavu M';

u je číslo od 0,5 do 20;

E je elektrón-donorová zlúčenina zvolená z nasledujúcich skupín zlúčenín:

- (a) estery organických karboxylových kyselín;
- (b) alkoholy;
- (c) étery;
- (d) amíny;
- (e) estery kyseliny uhličitej;
- (f) nitrily;
- (g) fosforamidy;
- (h) estery kyseliny fosforečnej a kyseliny fosforu; a
- (i) oxychlorid fosforečný.

Ako príklady komplexov vyhovujúcich vyššie uvedenému vzorcu, ktoré však v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu, je možné uviesť nasledujúce látky:

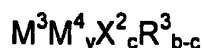
MgTiCl₅2CH₃COOC₂H₅, Mg₃Ti₂Cl₁₂7CH₃COOC₂H₅, MgTiCl₅6C₂H₅OH,
MgTiCl₅100CH₃OH, MgTiCl₅tetrahydrofurán, MgTi₂Cl₁₂7C₆H₅CN,
Mg₃Ti₂Cl₁₂6C₆H₅COOC₂H₅, MgTiCl₆2CH₃COOC₂H₅, MgTiCl₆6C₅H₅N,

$\text{MgTiCl}_5(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MgTiCl}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
 $\text{MgTiBr}_2\text{Cl}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{MnTiCl}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Cl}_{12}\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
 MgZrCl_6 tetrahydrofurán.

Medzi ďalšie katalyzátory je možné zaradiť kationové katalyzátory ako je AlCl_3 a ďalšie kobaltové a železné katalyzátory v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky bežne známe.

Obvykle sa tieto bežné katalytické zlúčeniny na báze prechodných kovov, s výnimkou niektorých bežných katalytických zlúčenín chrómu, aktivujú pomocou niektorého z bežných ďalej uvedených kokatalyzátorov alebo je možné použiť viac týchto kokatalyzátorov.

Kokatalytické zlúčeniny bežného typu použiteľné pre vyššie uvedené katalytické zlúčeniny na báze prechodných kovov bežného typu je možné uviesť všeobecným vzorcom:



v ktorom:

M^3 je kov zo skupiny IA, IIA, IIB a IIIA periodickej tabuľky prvkov;

M^4 je kov zo skupiny IA periodickej tabuľky prvkov;

v je číslo od 0 do 1;

X^2 v každom jednotlivom prípade znamená ľubovoľný halogén;

c je číslo od 0 do 3;

R^3 v každom jednotlivom prípade znamená jednoväzbovú uhľovodíkovú skupinu alebo vodík;

b je číslo od 1 do 4; pričom

b mínus c je aspoň 1.

Ďalšie organokovové kokatalytické zlúčeniny bežného typu použiteľné pre vyššie uvedené bežné katalyzátory s prechodným kovom je možné uviesť všeobecným vzorcom:



v ktorom:

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

k je rovné 1, 2 alebo 3 v závislosti na valencii M^3 , ktorá zase normálne závisí na skupine, do ktorej M^3 patrí;

R^3 v každom jednotlivom prípade znamená ľubovoľnú jednoväzbovú uhľovodíkovú skupinu.

Ako príklady organokovových kokatalytických zlúčenín bežného typu zo skupín IA, IIA a IIIA vhodných na použitie v kombinácii s vyššie opísanými katalytickými zlúčeninami bežného typu, opísanými vyššie, ktoré však v žiadnom prípade rozsah vynálezu neobmedzujú, je možné uviesť metyllítium, butyllítium, dihexylortuť, butylmagnézium, dietylkadmium, benzyldraslík, dietylzínok, tri-n-butylalumínium, diizobutyletylbór, dietylkadmium, di-n-butylzinok a tri-n-amylobór, a najmä alkylaluminiové zlúčeniny, ako je napríklad trihexylalumínium, trietylalumínium, trimetylalumínium a triizobutylalumínium. K ďalším kokatalytickým zlúčeninám bežného typu patria monoorganohalogenidy a hydridy kovov zo skupiny IIA a monoorganohalogenidy a diorganohalogenidy a hydridy kovov zo skupiny IIA a monoorganohalogenidy alebo diorganohalogenidy a hydridy kovov zo skupiny IIIA. Ako príklady týchto kokatalytických zlúčenín bežného typu, ktoré však v žiadnom prípade rozsah predmetného vynálezu neobmedzujú, je možné uviesť diizobutylalumíniumbromid, izobutylbórdichlorid, metylmagnéziumchlorid, etylberýliumchlorid, etylkalciumbromid, diizobutylalumíniumhydrid, metylkadmiumhydrid, dietylbórhhydrid, hexylberýliumhydrid, dipropylbórhhydrid, oktylmagnéziumhydrid, butylzinokhydrid, dichlórbórhhydrid, dibrómalumíniumhydrid a brómkadmiumhydrid. Tieto organokovové kokatalytické zlúčeniny bežného typu sú v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky známe, pričom úplnejšie pojednávanie o týchto zlúčeninách je možné nájsť v patentoch Spojených štátov amerických č. 3 321 002 a 5 093 415, ktoré sú tu svojim celým rozsahom uvedené ako odkazové materiály.

Pre účely opisu predmetného vynálezu a pripojených patentových nárokov sa z katalytických zlúčenín na báze prechodných kovov bežného typu vylučujú katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom, ktoré sú diskutované nižšie. Pre účely opisu predmetného vynálezu a pripojených patentových nárokov sa termín „kokatalyzátor„ vzťahuje na kokatalyzátory bežného typu alebo na organokovové kokatalyzátorové zlúčeniny bežného typu. Katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom a katalytické systémy pre použitie v kombinácii s karboxylátovou kovovou soľou podľa vynálezu sú opísané nižšie.

Všeobecne je možné medzi katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom zaradiť zlúčeniny s úplnou a polovičnou sendvičovou štruktúrou, ktoré majú jeden objemný ligand alebo viac takých ligandov, medzi ktoré patria štruktúry cyklopentadienylového typu alebo iné podobne funkčné štruktúry, ako sú napríklad pentadién, cyklooktatetraéndienyl a imidy. Typické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom sú všeobecne opisované ako zlúčeniny obsahujúce jeden ligand alebo viac ligandov, ktoré sú schopné tvoriť η -5 väzbu s atómom prechodného kovu, obvykle ligandy alebo zvyšky odvodené od cyklopentadienyly v kombinácii s kovom zvoleným zo skupiny 3 až 8, výhodne 4, 5 alebo 6, alebo z radu lantanidov alebo aktinidov periodickej tabuľky prvkov. Ako príklady týchto katalytických zlúčenín metalocénového typu s objemným ligandom a katalytických systémov je možné uviesť zlúčeniny opísané napríklad v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 530 914, 4 871 705, 4 937 299, 5 017 714, 5 055 438, 5 096 867, 5 120 867, 5 124 418, 5 198 401, 5 210 352, 5 229 478, 5 264 405, 5 278 264, 5 278 119, 5 304 614, 5 324 800, 5 347 025, 5 350 723, 5 384 299, 5 391 790, 5 391 789, 5 399 636, 5 408 017, 5 491 207, 5 455 366, 5 534 473, 5 539 124, 5 554 775, 5 621 126, 5 684 098, 5 693 730, 5 698 634, 5 710 297, 5 712 354, 5 714 427, 5 714 555, 5 728 641, 5 728 839, 5 753 577, 5 767 209, 5 770 753 a 5 770 664,

ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály. Rovnako je možné do tohto prehľadu zahrnúť opisy publikovaných európskych patentových prihlášok EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-

B1-0 485 822, EP-B1-0 485 823, EP-A2-0 743 324 a EP-B1-0 518 092 a publikované medzinárodné patentové prihlášky PCT WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 a WO 98/011144, ktoré sú tu svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály pre účely opisu katalytických zlúčenín bežného typu a katalytických systémov metalocénového typu s objemným ligandom.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu sú katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom vyjadrené vzorcom:



v ktorom:

M je kov z periodickej tabuľky prvkov, pričom sa môže jednať o kov zo skupiny 3 až 10, výhodne prechodný kov zo skupiny 4, 5 alebo 6 alebo kov z radu lantanidov alebo aktinidov, výhodnejšie je M prechodný kov zo skupiny 4, najvýhodnejšie zirkónium, hafnium alebo titán;

L^A a L^B sú objemné ligandy, medzi ktoré patria ligandy odvodené z cyklopentadienylu alebo ligandy odvodené od cyklopentadienylu substituovaného heteroatómom alebo obsahujúceho heteroatóm, alebo ligandy odvodené od cyklopentadienylu substituovaného hydrokarbylovou skupinou alebo zvyšky, ako sú indenylové ligandy, benzindenylové ligandy, fluorenylové ligandy, oktahydrofluorenylové ligandy, cyklooktatetraéndiyllové ligandy, azenylové ligandy a borabenzénové ligandy a podobne, vrátane ich hydrogenovaných verzí;

L^A a L^B môžu rovnako znamenať akúkoľvek inú ligandovú štruktúru, ktorá je schopná η -5 väzby na M, napríklad L^A a L^B môžu obsahovať jeden heteroatóm alebo viac heteroatómov, napríklad dusík, kremík, bór, germánium a fosfor v kombinácii s atómami uhlíka za vzniku cyklickej štruktúry, napríklad pomocný heterocyklopentadienyllový ligand. Ďalej každé z L^A a L^B rovnako môže byť iným typom objemného ligandu vrátane, však bez akéhokoľvek obmedzenia na tieto ligandy, objemných amidov, fosfidov, alkoxidov,

aryloxidov, imidov, karbolidov, borolidov, porfyrínov, ftalokyanínov, korínov a iných polyazomakrocyclov. Každé L^A a L^B môže byť rovnakým alebo iným typom objemného ligandu, ktorý má π -väzbu na M.

Každé L^A a L^B môže byť substituované kombináciou substitučných skupín R. Ako príklady týchto substitučných skupín R, ktoré však v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu, je možné uviesť vodík alebo lineárne, rozvetvené, alkylové skupiny alebo cyklické alkylové skupiny, cyklické alkenylové skupiny, cyklické alkinylové skupiny alebo arylové skupiny, alebo ich kombinácie, ktoré obsahujú od 1 do 30 atómov uhlíka, alebo iné substituenty, ktoré majú až 50 nevodíkových atómov a ktoré môžu byť rovnako substituované. Ako príklady alkylových substituentov R, ktoré však rozsah predmetného vynálezu v žiadnom prípade neobmedzujú, je možné uviesť metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu, butylovú skupinu, pentylovú skupinu, hexylovú skupinu, cyklopentylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu, benzylovú skupinu alebo fenylovú skupinu, halogény a podobne, vrátane všetkých ich izomérov, napríklad terciárnu butylovú skupinu, izopropylovú skupinu, atď. Medzi ďalšie príklady hydrokarbylových skupín patrí fluórmetylová skupina, fluóretylová skupina, difluóretylová skupina, jódpropylová skupina, brómhexylová skupina, chlórbenzylová skupina a organometaloidné skupiny substituované hydrokarbylovou skupinou, vrátane trimetylsilylovej skupiny, trimetylgermylovej skupiny, metyldietylsilylovej skupiny a podobne; a organometaloidné skupiny substituované halogénkarbylovou skupinou, vrátane tris(trifluórmetyl)silylovej skupiny, metyl-bis(difluórmetyl)silylovej skupiny, brómmetyledimetylgermylovej skupiny a pod.; a disubstituované bórové skupiny, vrátane napríklad dimetylboru; a disubstituované piktogénové skupiny, vrátane dimetylamínovej skupiny, dimetylfosfínovej skupiny, chalkogénových skupín, vrátane metoxysulfidovej skupiny, etoxysulfidovej skupiny, metylsulfidovej skupiny a etylsulfidovej skupiny, medzi nevodíkové substituenty R je možné zahrnúť atómy uhlíka, kremíka, dusíka, fosforu, kyslíka, cínu, germánia a podobne, vrátane olefinov, ako sú napríklad olefinicky nenasýtené substituenty, vrátane ligandov zakončených vinylovou skupinou, napríklad but-3-enylová skupina, 2-vinylová

skupina alebo 1-hexénová skupina, pričom však týmto nie je v žiadnom prípade obmedzený rozsah predmetného vynálezu. Rovnako aspoň dve skupiny R, výhodne dve susedné skupiny R, sa môžu spojiť za vzniku kruhovej štruktúry, ktorá má od 4 do 30 atómov vybraných zo skupiny zahrňujúcej uhlík, dusík, kyslík, fosfor, kremík, germánium, bór alebo z ich kombinácie. Rovnako niektorá skupina R, ako je 1-butanylová skupina, môže vytvoriť sigma väzbu uhlíka ku kovu M.

Na prechodný kov sa môžu viazať i iné ligandy, ako je napríklad odštiepiteľná skupina Q. Toto Q môže byť nezávisle monoaniónový labilný ligand, ktorý má väzbu sigma na M. Ako príklady Q, ktoré však v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu, je možné zahrnúť slabé zásady, ako sú napríklad amíny, fosfíny, éter, karboxyláty, diény, hydrokarbylové skupiny obsahujúce 1 až 20 atómov uhlíka, hydridy alebo halogény a podobne, a ich kombinácie. Medzi ďalšie príklady skupín Q je možné zahrnúť substituenty pre R, ktoré sú opísané vyššie, pričom medzi ne patrí cyklohexylová skupina, heptylová skupina, tolylová skupina, trifluórmetylová skupina, tetrametylénová skupina a pentametylénová skupina, metylidénová skupina, metoxyskupina, etoxyskupina, propoxyskupina, fenoxyskupina, bis(N-metylanilid)ová skupina, dimetylamidová skupina, dimetylfosfidová skupina podobne.

Okrem toho môžu byť katalytickými zlúčeninami metalocénového typu s objemným ligandom také zlúčeniny, v ktorých sú L^A a L^B vzájomne spojené mostíkom skupiny A. Tieto zlúčeniny s mostíkovou väzbou sú známe ako katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom s mostíkovou väzbou. Ako príklady týchto mostíkových skupín A, ktorými však rozsah predmetného vynálezu nie je v žiadnom prípade obmedzený, je možné uviesť mostíkové skupiny s aspoň jedným atómom zo skupiny 14, ako sú napríklad, bez akéhokoľvek obmedzenia, uhlík, kyslík, kremík, germánium a cín, výhodne uhlík, kremík a germánium, najvýhodnejšie kremík. K ďalším príkladom mostíkových skupín A, ktoré v žiadnom prípade tento rozsah neobmedzujú, patrí dimetylsilylová skupina, dietylsilylová skupina, metyléntylsilylová skupiny,

trifluórmetylbutylsilylová skupina, bis(trifluórmetyl)silylová skupina, di-n-butylsilylová skupina, silylcyklobutyllová skupina, di-izopropylsilylová skupina, di-cyklohexylsilylová skupina, difenylsilylová skupina, cyklohexylfenylsilylová skupina, t-butylcyklohexylsilylová skupina, di-t-butylfenylsilylová skupina, di(p-tolyl)silylová skupina, dimetylgermylová skupina, dietylgermylová skupina, metylénová skupina, dimetylmetylénnová skupina, difenylmetylénnová skupina, etylénová skupina, 1,2-dimetyletylénová skupina, 1,2-difenylmetylénnová skupina, 1,1,2,2-tetrametyletylénová skupina, metyléndifenylgermylová skupina, metylamínová skupina, fenylamínová skupina, cyklohexylamínová skupina, metylfosfínová skupina, fenylfosfínová skupina, cyklohexylfosfínová skupina a podobne.

Podľa doterajšieho uskutočnenia vynálezu je katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom vyjadrená vzorcom:



v ktorom:

M znamená prechodný kov zo skupiny 4, 5, 6,

$(C_5H_{4-d}R_d)$ je nesubstituovaný alebo substituovaný objemný ligand odvodený od cyklopentadienylu viazaný na M,

R v každom jednotlivom prípade znamená rovnaký alebo odlišný substituent, ktorým je vodík alebo substitučné skupiny obsahujúce až 50 nevodíkových atómov alebo substituovaná alebo nesubstituovaná hydrokarbylová skupina obsahujúca 1 až 30 atómov uhlíka alebo ich kombinácie alebo ide o dva atómy uhlíka alebo viac atómov uhlíka, vzájomne nesubstituovaného kruhu alebo kruhového systému obsahujúceho 4 až 30 atómov uhlíka,

A je mostiková skupina obsahujúca jeden atóm alebo viac atómov alebo ich kombinácie, ktorými sú uhlík, germánium, kremík, cín, fosfor alebo dusík, tvoriaci mostikovú väzbu dvoch kruhov $(C_5H_{4-d}R_d)$;

konkrétne je možné uviesť ako príklady A, ktorými však nie je tento rozsah v žiadnom prípade obmedzený, skupiny znázornené všeobecným vzorcom

R'_2C , R'_2Si , $R'_2SiR'_2Si$, $R'_2Si R'_2C$, R'_2Ge , R'_2Ge , $R'_2Si R'_2Ge$, $R'_2GeR'_2C$, R'_2N , R'_2P , $R'_2CR'_2N$, $R'_2C R'_2P$, $R'_2Si R'_2N$, $R'_2Si R'_2P$, $R'_2GeR'_2N$, $R'_2GeR'_2P$, kde R' je nezávisle skupina, ktorá je vybraná zo súboru do ktorého patrí hydridová skupina, hydrokarbylová skupina obsahujúca 1 až 30 atómov uhlíka, substituovaná hydrokarbylová skupina, halogénkarbylová skupina, substituovaná halogénkarbylová skupina, hydrokarbylovou skupinou substituovaná organometaloidná skupina, disubstituovaný bór, disubstituovaný pniktogén, substituovaný chalkogén alebo halogén;

Q v každom jednotlivom prípade je rovnaká alebo odlišná skupina, ktorou je hydridová skupina, substituovaná alebo nesubstituovaná, lineárna, cyklická alebo rozvetvená hydrokarbylová skupina obsahujúca 1 až 30 atómov uhlíka, halogén, alkoxidy, aryloxy, amidy, fosfidy alebo akýkoľvek iný jednomocný aniónový ligand alebo ich kombinácia;

dve skupiny Q rovnako môžu spolu vytvárať alkylidénový ligand alebo cyklokovový hydrokarbylový ligand alebo iný dvojmocný aniónový chelatačný ligand;

g je celé číslo, zodpovedajúce formálnemu oxidačnému stavu M , a

d je celé číslo zvolené z 0, 1, 2, 3 alebo 4 a označuje stupeň substitúcie
a

x je celé číslo od 0 do 1.

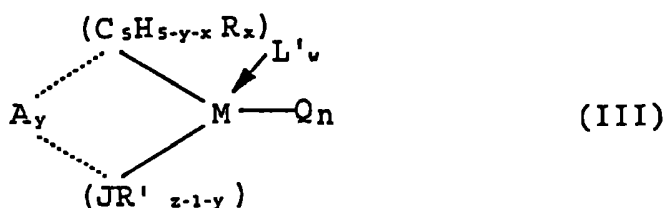
Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu sú katalytickými zlúčeninami metalocénového typu s objemným ligandom také zlúčeniny, v ktorých substituenty R na objemných ligandoch L^A , L^B ($C_5H_4-dR_d$) vo všeobecných vzorcoch (I) a (II) sú substituované rovnakým alebo rôznym počtom substituentov na každom objemnom ligande.

Vo výhodnom uskutočnení je katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom predstavovaný vzorcom (II), v ktorom x je 1.

Medzi ďalšie katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom, ktoré sú vhodné pre účel predmetného vynálezu, patria zlúčeniny metalocénového typu obsahujúce s objemným monoligandom mostíkovú väzbu

obsahujúcu heteroatóm. Tieto typy katalyzátorov a katalytických systémov sú opisované napríklad v publikovaných medzinárodných patentových prihláškach PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244 a WO 97/15602, 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 publikovanej európskej patentovej prihláške EP-A-0 420 436, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály. Medzi ďalšie katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom, ktoré sú vhodné pre účely predmetného vynálezu, patria zlúčeniny opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 064 802, 5 145 819, 5 149 819, 5 243 001, 5 239 022, 5 276 208, 5 296 434, 5 321 106, 5 329 031, 5 304 614, 5 677 401 a 5 723 398, v publikovaných medzinárodných patentových prihláškach č. PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144 a v publikovaných európskych patentových prihláškach č. EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380 a EP-A1-0 816 372, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály.

Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa predmetného vynálezu je katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným monoligandom s mostíkovou väzbou obsahujúcou heteroatóm, ktorá je vhodná pre účely tohto vynálezu, predstavovaná všeobecným vzorcom:



v ktorom:

M znamená Ti, Zr alebo Hf;

(C₅H_{5-y-x}R_x) je cyklopentadienylový kruh alebo kruhový systém, ktorý je substituovaný 0 až 5 substitučnými skupinami R,

„x„ je 0, 1, 2, 3, 4 alebo 5 a označuje stupeň substitúcie a

R v každom jednotlivom prípade, navzájom od seba nezávisle, predstavuje skupinu zvolenú zo súboru zahrňujúceho hydrokarbylové skupiny obsahujúce 1 až 20 atómov uhlíka, substituované hydrokarbylové skupiny obsahujúce 1 až 20 atómov uhlíka, v ktorej jeden atóm vodíka alebo viac atómov vodíka je nahradených atómom halogénu, metaloidné skupiny substituované hydrokarbylovou skupinou obsahujúcou 1 až 20 atómov uhlíka, kde metaloid je zvolený zo skupiny 14 periodickej tabuľky prvkov, a z halogénovej skupiny;

alebo ($C_5H_{5-y-x}R_x$) je cyklopentadienylový kruh, v ktorom dve susedné skupiny R sú spojené a vytvárajú kruh obsahujúci 4 až 20 atómov uhlíka za vzniku nasýteného alebo nenasýteného polycyklického cyklopentadienylového ligandu, ako je napríklad indenyllová skupina, tetrahydroindenyllová skupina, fluorenylová skupina alebo oktafluorenylová skupina;

(JR'_{z-1-y}) je ligand s heteroatómom, kde J je prvok s koordinačným číslom tri zo skupiny 15 alebo prvok s koordinačným číslom dve zo skupiny 16 periodickej tabuľky prvkov, výhodne dusík, fosfor, kyslík, alebo síra, výhodne dusík, a každé R' predstavuje navzájom od seba nezávisle skupinu zvolenú zo súboru zahrňujúceho hydrokarbylové skupiny obsahujúce 1 až 20 atómov uhlíka, v ktorých jeden atóm vodíka alebo viac atómov vodíka je nahradených atómom halogénu,

y je 0 alebo 1, a

„z„ je koordinačné číslo prvku J;

Q v každom jednotlivom prípade, navzájom od seba nezávisle, predstavuje ľubovoľný jednomocný aniónový ligand, ako je halogén, hydrid alebo substituovaná alebo nesubstituovaná hydrokarbylová skupina obsahujúca 1 až 30 atómov uhlíka, alkoxidová skupina, aryloxidová skupina, amidová skupina alebo fosfidová skupina, za predpokladu, že dva ligandy Q môžu predstavovať ľubovoľnú alkylidénovú skupinu, cyklokovovú hydrokarbylovú skupinu alebo akýkoľvek iný dvojvázbový aniónový chelatačný

ligand; a

n môže byť 0, 1 alebo 2;

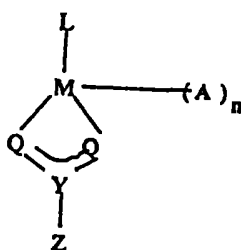
A je kovalentná mostíková skupina obsahujúca prvok zo skupiny 15 alebo 14, ako je napríklad dialkylkremíková skupina, a alkylarylkremíková skupina alebo diarylkremíková skupina alebo dialkylgermániová skupina, alkylarylgermániová skupina alebo diarylgermániová skupina, ďalej alkylamínová alebo arylamínová skupina, alebo hydrokarbylová skupina, ako je napríklad metylénová skupina, etylénová skupina a podobne, pričom týmito príkladmi nie je v žiadnom prípade obmedzený rozsah možných uvedených skupín;

L' je Lewisova báza, ako je napríklad dietyléter, tetraetylámóniumchlorid, tetrahydrofurán, dimetylanilín, anilín, trimetylfosfín, n-butylamín, a podobne; a

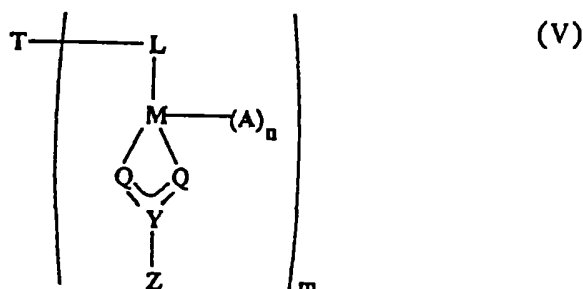
w je číslo od 0 do 3.

Okrem toho L' môže byť viazaná na akékoľvek R, R' alebo Q a n je 0, 1, 2 alebo 3.

Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa predmetného vynálezu katalytická zlúčenina metallocénového typu s objemným ligandom predstavuje komplex prechodného kovu substituovaného alebo nesubstituovaného π -viazaného ligandu a jedného alebo viac heteroatýmových zvyškov, ktoré sú napríklad opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 527 752 a 5 747 406 a európskej patentovej prihláške EP-B1-0 735 057, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály. Výhodná katalytická zlúčenina metallocénového typu s objemným ligandom, monocykloalkadienylová katalytická zlúčenina, môže byť znázornená jedným z nasledujúcich vzorcov (IV) alebo (V):



(IV)



v ktorých:

M znamená prechodný kov zo skupiny 4, 5 alebo 6, výhodne titán, zirkónium alebo hafnium, najvýhodnejšie zirkónium alebo hafnium;

L je substituovaný alebo nesubstituovaný ligand s π -väzbou koordinovaný k M, výhodne L predstavuje cykloalkadienylový objemný ligand, napríklad cyklopentadienylový, indenyllový alebo fluorenylový objemný ligand, prípadne obsahujúci jednu substitučnú skupinu obsahujúcu 1 až 20 atómov uhlíka alebo viac týchto skupín;

Q v každom jednotlivom prípade, navzájom od seba nezávisle, je zvolené zo skupiny zahrňujúcej -O-, -NR-, -CR₂-, a -S-, výhodne kyslík;

Y je buď C alebo S, výhodne uhlík;

Z je zvolené zo súboru zahrňujúceho -OR, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, -H a substituované alebo nesubstituované aryllové skupiny s tou podmienkou, že v prípade keď Q je -NR-, potom sa Z volí zo skupiny zahrňujúcej -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂, a -H, výhodne sa Z volí zo skupiny tvorenej -OR, -CR₃ a -NR₂;

n je 1 alebo 2, výhodne 1;

A je jednoväzbová aniónová skupina v prípade, keď n je 2, alebo je A dvojmocná aniónová skupina v prípade, keď n je 1, výhodne je A karbamátová skupina, karboxylátová skupina alebo iný heteroaryllový zvyšok špecifikovaný kombináciou Q, Y a Z; a

R v každom jednotlivom prípade, navzájom od seba nezávisle, znamená skupinu obsahujúcu uhlík, kremík, dusík, kyslík a/alebo fosfor, pričom jedna

skupina R alebo viac skupín R môže byť pripojených k substituentu L, výhodne R predstavuje uhľovodíkovú skupinu obsahujúcu 1 až 20 atómov uhlíka, najvýhodnejšie alkylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu alebo arylovú skupinu, pričom jedna alebo viac týchto skupín môže byť pripojených k substituentu L; a

T je mostíková skupina zvolená zo skupiny zahrňujúcej alkylénové skupiny a arylénové skupiny obsahujúce od 1 do 10 atómov uhlíka, prípadne substituované uhlíkom alebo heteroatómom alebo heteroatómami, germániom, kremíkom alebo alkylfosfínovou skupinou; a

m je 2 až 7, výhodne 2 až 6, výhodne 2 alebo 3.

Vo vyššie uvedených všeobecných vzorcoch (IV) a (V) je nosný substituent tvorený Q, Y a Z polydentálny ligand s jedným nábojom vyvodzujúci elektrónový efekt vplyvom svojej vysokej polarizovateľnosti podobnej cyklopentadienylovému ligandu. Podľa najvýhodnejších uskutočnení tohto vynálezu sa používajú disubstituované karbamáty a karboxyláty. Ako sú príklady týchto katalytických zlúčenín metalocénového typu s objemným ligandom, ktoré však v žiadnom prípade tento rozsah neobmedzujú, je možné uviesť

indenylzirkóniumtris(dietylkarbamát), indenylzirkóniumtris(trimetylacetát),

indenylzirkóniumtris(p-toluát), indenylzirkóniumtris(benzoát),

(1-metylindenyl)zirkóniumtris(trimetylacetát),

(2-metylindenyl)zirkóniumtris(dietylkarbamát),

(metylcyklopentadienyl)zirkóniumtris(trimetylacetát),

cyklopentadienyltris(trimetylacetát),

tetrahydroindenylzirkóniumtris(trimetylacetát)

a (pentametylcyklopentadienyl)zirkóniumtris(benzoát).

Výhodnými príkladmi týchto zlúčenín sú

indenylzirkóniumtris(dietylkarbamát),

indenylzirkóniumtris(trimetylacetát)

a (metylcyklopentadienyl)zirkóniumtris(trimetylacetát).

Podľa ďalšieho uskutočnenia vynálezu sú katalytickými zlúčeninami typu

s objemným ligandom komplexy s heterocyklickými ligandami obsahujúcimi dusík, rovnako známe ako katalyzátory s prechodným kovom na báze bidentátneho ligandu obsahujúce pyridínové alebo chinolínové zvyšky, ktoré sú napríklad opísané v publikovaných medzinárodných patentových prihláškach č. WO 96/33202, WO 99/01481 a WO 98/42664 a v patente Spojených štátov amerických č. 5 637 660, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály.

Do rozsahu predmetného vynálezu patrí podľa jedného z aspektov tohto vynálezu kombinovanie komplexu katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom s Ni^{2+} a Pd^{2+} , opísané v článkoch *Johnson a kol.*, „*New Pd(II)- a Ni(II)-Based Catalyst for Polymerization of Ethylene and α -Olefins*“, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414-6415 a *Johnson a kol.*, „*Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts*“, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 267-268 a v publikovanej prihláške WO 96/23010 z 1. augusta 1996 ktoré sú tu svojim celým obsahom zaradené ako odkazové materiály, s karboxylátovou kovovou soľou na použitie v procese podľa vynálezu. Týmito komplexmi môžu byť dialkyléterové adukty alebo alkylované reakčné produkty vyššie opísaných dihalogenidových komplexov, ktoré sa môžu aktivovať do kationového stavu bežnými kokatalyzátormi alebo aktivátormi podľa tohto vynálezu, opísané nižšie.

Do rozsahu predmetného vynálezu rovnako patria ako katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom ligandy na báze diimínov pre zlúčeniny kovov zo skupín 8 až 10, uvedené v publikovaných medzinárodných patentových prihláškach PCT WO 96/23010 a WO 97/48735 a v publikácii *Gibson a kol.*, *Chem. Comm.*, str. 849-850 (1998), ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazové materiály.

Medzi ďalšie katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom patria imidokomplexy kovov zo skupiny 5 a 6, opísané v európskom patente EP-A2-0 816 486 a v patente Spojených štátov amerických č. 5 851 945, ktoré sú tu uvedené ako odkazové materiály. Okrem toho medzi katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom patria bis(arylamido)zlúčeniny

prvkov zo skupiny 4 s mostíkovou väzbou, ktoré sú opisované v publikácii *D. H. McConville a kol., Organometallics* 1195, 14, 5478-5480, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazové materiály. Ďalšie katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom sú opisované ako bis(hydroxy aromatické dusíkaté ligandy) v patente Spojených štátov amerických č. 5 852 146, ktorý je tu uvedený ako odkazový materiál. K iným katalyzátorom metalocénového typu obsahujúcim jeden alebo viac atómov zo skupiny 15 patria katalyzátory opísané v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške WO 98/46651, ktorá je tu uvedená ako odkazový materiál. K ďalším katalyzátorom metalocénového typu s objemným ligandom patria multinukleárne katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom opísané v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške WO 99/20655, ktorá je tu uvedená ako odkazový materiál.

V niektorých prípadoch sa predpokladá, že objemné ligandy katalytických zlúčenín metalocénového typu podľa vynálezu, opísané vyššie, môžu byť asymetricky substituované dodatočnými substituentami alebo typmi substituentov a/alebo môžu byť nevyvážené čo do počtu dodatočných substituentov na objemných ligandoch, alebo môžu byť rôzne samotné objemné ligandy.

Rovnako je potrebné uviesť, že podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu medzi katalyzátormi metalocénového typu s objemným ligandom patria ich štrukturálne alebo optické alebo enantioméne izoméry (mezoizoméry a racemické izoméry) a ich zmesi. Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa vynálezu môžu byť zlúčeninami metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom chirálne a/alebo s mostíkovou väzbou.

Vyššie opísané katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu sa obvykle aktivujú rôznymi spôsobmi, aby tak poskytli katalytické zlúčeniny s voľným koordinačným miestom, prostredníctvom ktorého je možné vykonávať koordinovanie, vkladanie a polymerizáciu olefinu alebo olefinov.

Pre účely opisu predmetného vynálezu a pripojených patentových

nárokov sa termínom „aktivátor„ definuje akákoľvek zlúčenina alebo zložka alebo metóda pomocou ktorej je možné aktivovať akúkoľvek katalytickú zlúčeninu metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu, ktoré sú opísané vyššie. Medzi aktivátory je možné napríklad zahrnúť Lewisovu kyselinu alebo nekoordináčny iónový aktivátor alebo ionizačný aktivátor, pričom však týmto nie je v žiadnom prípade obmedzený rozsah predmetného vynálezu, alebo akúkoľvek ľubovoľnú ďalšiu inú zlúčeninu vrátane Lewisových báz, alkylalumíniových zlúčenín, kokatalyzátorov bežného typu (opísaných vyššie v opise predmetného vynálezu) a ich kombinácie, ktoré môžu previesť neutrálnu katalytickú zlúčeninu metalocénového typu s objemným ligandom na katalyticky aktívny kation metalocénového typu s objemným ligandom. V rozsahu tohto vynálezu je použitie aluminoxánu alebo modifikovaného aluminoxánu ako aktivátora a/alebo použitia ionizačných aktivátorov, neutrálnych alebo iónových, ako je napríklad tri(n-butyl)amóniumtetrakis-(pentafluórfenyl)bór, prekursor trisperfluórfenylborového metaloidu alebo prekursor trisperfluórnaftybórového metaloidu, polyhalogénové heteroboránové anióny (WO 98/43983) alebo ich kombinácia, ktorá by ionizovala neutrálnu katalytickú zlúčeninu metalocénového typu s objemným ligandom.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu sa rovnako používa aktivačná metóda, pri ktorej sa používajú ionizujúce iónové zlúčeniny neobsahujúce aktívny protón, ale schopné vytvárať kation katalyzátora metalocénového typu s objemným ligandom a nekoordináčny anión, čo je opísané v európskych patentoch č. EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 a v patente Spojených štátov amerických č. 5 387 568, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazové materiály.

Z doterajšieho stavu techniky je známy rad spôsobov prípravy aluminoxánu a modifikovaných aluminoxánov, ktorých príklady sú 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, 5 693 838, 5 731 253, 5 731 451, 5 744 656, a v európskych publikovaných

patentových prihláškach EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 a EP-A-0 594 218 a v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 94/10180, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály, pričom však týmto výpočtom nie je obmedzený ich rozsah.

Ionizujúce zlúčeniny môžu obsahovať aktívny protón alebo nejaký iný kation asociovaný, avšak nekoordinovaný, alebo len voľne koordinovaný ku zostávajúcemu iónu ionizujúcej zlúčeniny. Takéto zlúčeniny a podobné ďalšie zlúčeniny sú opísané v európskych patentoch EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 735, EP-A-0 500 944, 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, 5 384 299 a 5 502 124 a v patentovej prihláške Spojených štátov amerických č. 08/285 380, podanej 3. augusta 1994, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály.

Medzi ďalšie aktívatory je možné zaradiť aktívatory opísané publikované v medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 98/07515, ako je tris(2,2',2''-nonafluórbifenyl)fluóraluminát a táto publikácia je tu svojim celým obsahom uvedená ako odkazový materiál. Podľa predmetného vynálezu sa rovnako používajú kombinácie aktívatorov, napríklad kombinácie aluminóxanov a ionizujúcich aktívatorov, pozri napríklad európsky patent EP-B1-0 573 120, publikované v medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 94/07928 a WO 95/14044 a patenty Spojených štátov amerických č. 5 153 157 a 5 453 410, ktoré sú tu všetky uvedené ako odkazové materiály. V publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške WO 98/09996, ktorá je tu zaradená ako odkazový materiál, sa opisuje aktivácia katalytických zlúčenín metalocénového typu s objemným ligandom pomocou chloristanov, jodistanov a jodičnanov, vrátane ich hydrátov. V publikovaných medzinárodných patentových prihláškach WO 98/30602 a WO 98/30603, zaradených tu ako odkazové materiály, sa opisuje použitie lítium(2,2'-bisfenylditrimetylkreičitanu).4THF ako aktívatora pre katalytickú zlúčeninu metalocénového typu s objemným ligandom. V publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške WO 99/18135, tu zaradenej ako odkazový materiál, sa opisuje použitie organobórhlinových

aktivátorov. V európskom patente EP-B1-0 781 299 sa opisuje použitie silyliovej soli v kombinácii s nekoordinačným kompatibilným aniónom. Pokiaľ sa týka uvedených aktivačných metód slúžiacich na prevedenie neutrálnej katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom alebo prekursora na kation metalocénového typu s objemným ligandom schopným polymerizovať olefiny, je možné rovnako uvažovať o aktivácii uskutočnenej pomocou žiarenia (pozri európsky patent č. EP-B1-0 615 981, tu zaradený ako odkazový materiál), o elektrochemickej oxidácii a o podobných ďalších metódach. Ďalšie aktivátory alebo metódy aktivácie katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom sú opísané napríklad v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 849 852, 5 859 653 a 5 869 723 a v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 98/32755, ktoré sú tu uvedené ako odkazový materiál.

Do rozsahu predmetného vynálezu rovnako patrí riešenie, podľa ktorého sa vyššie opísané katalytické zlúčeniny metalocénu s objemným ligandom môžu kombinovať s jednou katalytickou zlúčeninou alebo s viacerými zlúčeninami reprezentovanými všeobecnými vzorcami (I), (II), (III), (IV) a (V) s jedným aktivátorom alebo s viacerými aktivátormi alebo aktivačnými metódami opísanými vyššie.

Podľa predmetného vynálezu pripadá rovnako do úvahy riešenie, podľa ktorého je s katalytickou zlúčeninou metalocénu s objemným ligandom možné kombinovať iné katalyzátory, pozri napríklad patenty Spojených štátov amerických č. 4 937 299, 4 935 474, 5 281 679, 5 359 015, 5 470 811 a 5 719 241, ktoré sú tu všetky uvedené svojim celým obsahom ako odkazové materiály.

Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa predmetného vynálezu sa jedna katalytická zlúčenina metalocénu s objemným ligandom alebo viac takýchto zlúčenín alebo katalytických systémov môže použiť v kombinácii s jednou alebo s viacerými katalytickými zlúčeninami alebo katalytickými systémami bežného druhu. Ako príklady týchto zmesových katalyzátorov a katalytických systémov je možné uviesť katalyzátory a katalytické systémy opísané v patentoch

Spojených štátov amerických č. 4 159 965, 4 325 837, 4 701 432, 5 124 418, 5 077 255, 5 183 867, 5 391 660, 5 395 810, 5 691 264, 5 723 399 a 5 767 021 a v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 96/23010 z 1. augusta 1996, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály, pričom však týmto nie je rozsah v žiadnom prípade obmedzený.

Ďalej rovnako pripadá do úvahy použitie dvoch alebo viacerých bežných katalyzátorov s prechodným kovom v kombinácii s jedným bežným kokatalyzátorom alebo s viac kokatalyzátormi. Príklady týchto kombinovaných bežných katalyzátorov s prechodným kovom sú opísané napríklad v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 154 701, 4 210 559, 4 263 422, 4 672 096, 4 918 038, 5 198 400, 5 237 025, 5 408 015 a 5 420 090, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály, pričom však týmto nie je v žiadnom prípade obmedzený rozsah vynálezu.

Vyššie opísané katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom a katalytické systémy a katalytické zlúčeniny bežného typu s prechodnými kovmi sa môžu kombinovať s jedným nosičovým materiálom alebo s viacerými nosičovými materiálmi alebo nosičmi pomocou jednej z metód nanášania, ktoré sú v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky bežne známe alebo sú opísané v ďalšom texte. Vo výhodnom uskutočnení sa pri vykonávaní postupu podľa vynálezu používa polymerizačný katalyzátor v nanesenej forme. Napríklad v najvýhodnejšom uskutočnení je katalytická zlúčenina alebo katalytický systém metalocénového typu s objemným ligandom v nanesenej forme, napríklad je uložený alebo je kontaktovaný alebo je inkorporovaný, absorbovaný alebo absorbovaný na nosičovom materiáli alebo nosiči.

Výrazy „nosičový materiál,, alebo „nosič,, sú v tomto opise používané vzájomne zameniteľne a znamenajú akýkoľvek pórovitý alebo nepórovitý nosičový materiál, výhodne pórovitý nosičový materiál, napríklad mastenec, anorganické oxidy a anorganické chloridy. K ďalším nosičovým materiálom patria polymérne nosičové materiály ako je polystyrén, funkcionizované alebo

zosietené organické nosičové materiály, ako sú polystyrén, divinylbenzén, polyolefiny a polymérne zlúčeniny alebo ďalšie organické alebo anorganické nosičové materiály a podobné ďalšie materiály alebo ich zmesi.

Výhodnými nosičovými materiálmi sú anorganické oxidy, medzi ktoré je možné zahrnúť oxidy kovov zo skupiny 2, 3, 4, 5, 13 alebo 14. Medzi výhodné nosičové materiály je možné zaradiť oxid kremičitý, oxid hlinitý, kombinácie oxid kremičitý - oxid hlinitý, chlorid horečnatý a ich zmesi. K ďalším vhodným nosičovým materiálom patrí oxid horečnatý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, montmorillonit a podobné ďalšie látky. Rovnako sa môže používať kombinácia týchto nosičových materiálov, napríklad kombinácia oxid kremičitý/chróm a oxid kremičitý/oxid titaničitý.

Podľa predmetného vynálezu je výhodne ak nosičový materiál, najvýhodnejšie anorganický oxid, mal povrchovú plochu v rozpätí od asi 10 do asi 700 m²/g, objem pórov v rozpätí od asi 0,1 do asi 4,0 cm³/g a priemernú veľkosť častíc v rozpätí od asi 10 do asi 500 μm. Výhodnejšie je plocha povrchu nosiča v rozpätí od asi 50 do asi 500 m²/g, objem pórov od asi 0,5 do asi 3,5 cm³/g a priemerná veľkosť častíc od asi 20 do asi 200 μm. Najvýhodnejšia je plocha povrchu nosičového materiálu v rozpätí od asi 100 do asi 400 m²/g, objem pórov od asi 0,8 do asi 3,0 cm³/g a priemerná veľkosť častíc od asi 20 do asi 100 μm. Priemerná veľkosť pórov nosičového materiálu podľa vynálezu je obvykle v rozpätí od asi 0,1 do asi 100 μm a výhodnejšie od asi 0,75 do asi 35 μm.

Príklady nanášacích metód vhodných pre katalytické systémy metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu sú opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 701 432, 4 808 561, 4 912 075, 4 925 821, 4 937 217, 5 008 228, 5 238 892, 5 240 894, 5 332 706, 5 346 925, 5 422 325, 5 466 649, 5 446 766, 5 468 702, 5 529 965, 5 554 704, 5 629 253, 5 639 835, 5 625 015, 5 643 847, 5 665 665, 5 698 487, 5 714 424, 5 723 400, 5 723 402, 5 731 261, 5 759 940, 5 767 032 a 5 770 664 a v patentových prihláškach Spojených štátov amerických č. 271 598 podanej 7. júla 1994 a č. 788 736, podanej 23. januára 1997 a ďalej publikovaných medzinárodných

patentových prihláškach PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 a WO 97/02297, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály.

Príklady nanášacích postupov vhodných pre katalytické systémy bežného typu podľa vynálezu sú opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 894 424, 4 376 062, 4 395 359, 4 379 759, 4 405 495, 4 540 758 a 5 096 869, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom uvedené ako odkazové materiály.

Do úvahy prichádza rovnako možnosť nanášania katalytických zlúčenín metalocénového typu s objemným ligandom na rovnaké alebo iné nosičové materiály spolu s aktivátorom alebo sa aktivátor môže používať v nenanesenej forme alebo sa môže ukladať na nosičový materiál iný ako na ktorom je nanosená katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu alebo sa môže použiť akákoľvek ich kombinácia.

V tomto odbore sú z doterajšieho stavu techniky známe rôzne metódy pre nanášanie polymerizačnej katalytickej zlúčeniny alebo katalytického systému podľa vynálezu. Napríklad môže katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu obsahovať ligand viazaný na polymér, čo je uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 473 202 a 5 770 755, ktoré sú tu svojim celým obsahom zaradené ako odkazové materiály; katalytický systém metalocénového typu s objemným ligandom môže byť sušený rozprašovaním, čo je opisované v patente Spojených štátov amerických č. 5 648 310, ktorý je tu svojim celým obsahom uvedený ako odkazový materiál; nosičový materiál používaný s katalytickým systémom metalocénového typu s objemným ligandom môže byť funkionalizovaný, ako je opísané v európskom patente č. EP-A-0 802 203, ktorý je tu uvedený svojim celým obsahom ako odkazový materiál; alebo sa aspoň jeden substituent alebo odštiepiteľná skupina volia spôsobom uvedeným v patente Spojených štátov amerických č. 5 688 880, ktorý je tu svojim celým obsahom uvedený ako odkazový materiál.

Vo výhodnom uskutočnení vynález poskytuje katalytický systém

metalocénového typu s objemným ligandom obsahujúci modifikátor povrchu, ktorý sa používa pri príprave nanoseného katalytického systému, čo je opísané v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 96/11960, ktorá je tu svojim celým obsahom zaradená ako odkazový materiál.

Výhodný postup výroby nanoseného katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu je opísaný nižšie, pričom tento postup je uvedený v patentových prihláškach Spojených štátov amerických č. 265 533 z 24. júla 1994 a č. 265 532 z 24. júla 1994 a v publikovaných medzinárodných patentových prihláškach PCT WO 96/00245 a WO 96/00243, obidve zo 4. januára 1996, ktoré sú tu zradené svojim celým obsahom ako odkazové materiály. Pri tomto výhodnom postupe sa katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom suspenduje v kvapaline za vzniku roztoku metalocénu, pričom sa pripraví oddelene roztok obsahujúci aktivátor a kvapalinu. Touto kvapalinou môže byť akékoľvek kompatibilné rozpúšťadlo alebo iná kvapalina schopná vytvoriť roztok, alebo podobnú inú formu, katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom a/alebo aktivátora podľa vynálezu. V najvýhodnejšom uskutočnení je kvapalinou cyklický alifatický alebo aromatický uhľovodík, najvýhodnejšie toluén. Tieto roztoky katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom a aktivátora sa spolu zmiešajú a pridajú sa k pórovitému nosičovému materiálu alebo sa pórovitý nosičový materiál pridá k týmto roztokom takým spôsobom, aby celkový objem roztoku katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom a roztoku aktivátora bol menší ako päťnásobok objemu pórov pórovitého nosičového materiálu, výhodnejšie menší ako štvornásobok a najvýhodnejší menej ako trojnásobok; výhodným rozpätím je rozpätie od 1,1-násobku do 3,5-násobku a výhodnejšie rozpätie od 1,2-násobku do 3-násobku.

Metódy merania celkového objemu pórov pórovitého nosičového materiálu sú v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky dobre známe. Podrobnosti týchto postupov sú uvedené v publikácii *Volume I, Experimental Methods of Catalytic Research* (Academic Press, 1968) (najmä stránky 67-96).

Pri tomto výhodnom postupe sa používa klasický prístroj BET pracujúci s absorpciou dusíka. Iný dobre známy postup je opísaný v publikácii *Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalyst By Liquid Titration*, vol. 28, No. 3, *Analytical Chemistry* 332-334 (March 1956).

Mólový pomer kovu aktivátorového komponentu ku kovu katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom sa pohybuje v rozpätí od 0,3 : 1 až do 2000 : 1, výhodne v rozpätí od 50 : 1 do 500 : 1. V prípadoch, keď je aktivátorom ionizujúci aktivátor, napríklad na báze aniónu tetrakis(pentafluórfenyl)bóru, je mólový pomer kovu aktivátorového komponentu ku kovovému komponentu katalyzátora výhodne v rozpätí od 0,3 : 1 do 3 : 1.

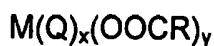
Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu sa olefin alebo olefiny, výhodne olefiny obsahujúce 2 až 30 atómov uhlíka, alebo alfa-olefin alebo alfa-olefiny, výhodne etylén alebo propylén, alebo ich kombinácie, pred hlavnou polymerizáciou vopred polymerizujú v prítomnosti katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom a/alebo v prítomnosti bežného katalyzátora s prechodným kovom podľa vynálezu. Táto predpolymerizácia sa môže vykonávať vsádzkovým spôsobom alebo kontinuálnym spôsobom v plynnej fáze, v roztoku alebo v suspenzii, vrátane metód, pri ktorých sa používa zvýšený tlak. Táto predpolymerizácia môže prebiehať s ktorýmkoľvek monomérom olefinu alebo s ich kombináciou a/alebo v prítomnosti niektorého činidla na kontrolovanie molekulovej hmotnosti, ako je napríklad vodík. Príklady predpolymerizácie sú uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 748 221, 4 789 359, 4 921 825, 5 283 278 a 5 705 578 a v európskom patente č. EP-B-0 279 963 a publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 97/44371, ktoré sú tu všetky zaradené svojim celým obsahom ako odkazové materiály. Predpolymerizovaným katalytickým systémom pre účely opisu predmetného vynálezu a pripojených patentových nárokov je nanosený katalytický systém.

Karboxylátové kovové soli sú v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky dobre známe ako prísady používané spoločne s olefinmi, napríklad ako spracovávacie prostriedok na výrobu fólií. Tieto typy spracovávacích prísad

používaných v mieste za reaktorom sa bežne používajú ako emulgačné činidlá, antistatické činidlá a činidlá proti tvorbe hmly, ako stabilizátory, napeňovacie prostriedky, mazacie prostriedky, činidlá pre ľahké uvoľňovanie z formy, nukleačné činidlá a kĺzavé a antiblokovacie činidlá a podobne. Z hľadiska predmetného vynálezu bolo teda celkom neočakávateľné, že tieto činidlá alebo pomocné látky pre spracovanie polymérov v mieste za reaktorom môžu byť vhodné na použitie s polymerizačným katalyzátorom na zlepšenie prevádzkyschopnosti polymerizačného procesu.

Pre účely opisu predmetného vynálezu a pripojených patentových nárokov znamená výraz „karboxylátová kovová soľ“, soľ monokarboxylovej, dikarboxylovej alebo trikarboxylovej kyseliny s kovom z periodickej tabuľky prvkov. Ako príklady týchto látok je možné uviesť soli nasýtených, nenasýtených, alifatických, aromatických alebo nasýtených cyklických karboxylových kyselín, kde karboxylátový ligand má výhodne 2 do 24 atómov uhlíka, ako je napríklad acetát, propionát, butyrát, valerát, pivalát, kaproát, izobutylacetát, t-butylacetát, kaprylát, heptanoát, pelargonát, undekanoát, oleát, oktoát, palmitát, myristát, margarát, stearát, arachát a terkozanoát, pričom však týmto nie je predmetný vynález v žiadnom prípade obmedzený. Ako príklad kovových častí je možné uviesť kovy z periodickej tabuľky prvkov zvolenej zo skupiny zahrňujúcej Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li a Na, pričom však týmto nie je rozsah v žiadnom prípade obmedzený.

Podľa jedného z uskutočnení podľa predmetného vynálezu je možné túto karboxylátovú kovovú soľ uviesť všeobecným vzorcom:



v ktorom:

M znamená kov zo skupiny 1 až 16 a z radu lantanidov a aktinidov, výhodne zo skupín 1 až 7 a 13 až 16, výhodnejšie zo skupín 3 až 7 a 13 až 16, ešte výhodnejšie zo skupín 2 a 13 a najvýhodnejšie zo skupiny 13;

Q znamená halogén, vodík, hydroxyskupinu alebo hydroxid, alkylovú skupinu, alkoxyskupinu, aryloxyskupinu, siloxyskupinu, silánsulfonátovú

skupinu alebo siloxánovú skupinu;

R znamená hydrokarbylovú skupinu obsahujúcu 2 až 100 atómov uhlíka, výhodne 4 až 50 atómov uhlíka; a

x je celé číslo od 0 do 3,

y je celé číslo od 1 do 4,

pričom súčet x a y sa rovná mocenstvu kovu. Vo výhodnom uskutočnení vo vyššie uvedenom vzorci je y celé číslo od 1 do 3, výhodne od 1 do 2, najmä keď kovom M je kov zo skupiny 13.

Ako príklad skupiny R, uvedenej vo vyššie uvedenom všeobecnom vzorci, je možné uviesť hydrokarbylovú skupinu obsahujúcu 2 až 100 atómov uhlíka, ku ktorým patrí alkylová skupina, arylová skupina, aromatické, alifatické cyklické nasýtené alebo nenasýtené hydrokarbylové skupiny, pričom však týmto nie je v žiadnom prípade obmedzený rozsah. Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu R znamená hydrokarbylovú skupinu obsahujúcu viac ako 8 atómov uhlíka, výhodne 12 atómov uhlíka alebo viac a výhodnejšie 17 atómov uhlíka alebo viac. Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa vynálezu R znamená hydrokarbylovú skupinu obsahujúcu 17 až 90 atómov uhlíka, výhodne 17 až 72 atómov uhlíka, a najvýhodnejšie 17 až 54 atómov uhlíka.

Ako príklad skupiny Q, uvedenej vo vyššie uvedenom vzorci, je možné uviesť uhľovodíkovú skupinu alebo viac skupín, rovnakých alebo rôznych, ako je napríklad alkylová skupina, cykloalkylová skupina, arylová skupina, alkenylová skupina, arylalkylová skupina, arylalkenylová skupina alebo alkylarylová skupina, alkylsilánová skupina, arylsilánová skupina, alkylamínová skupina, arylamínová skupina, alkylfosfidová skupina, alkoxyskupina obsahujúca 1 až 30 atómov uhlíka, pričom však týmto nie je rozsah v žiadnom prípade obmedzený. Uhľovodíková skupina môže byť lineárna, rozvetvená alebo i substituovaná. Podľa jedného z uskutočnení Q rovnako môže znamenať anorganickú skupinu, ako je halogenid, síran alebo fosforečnan.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu sú najvýhodnejšími karboxylátovými kovovými soľami karboxyláty hliníka, ako je napríklad

monostearát hliníka, distearát hliníka a tristearát hliníka, oktoáty hliníka, oleáty hliníka a cyklohexylbutyráty hliníka. Podľa jedného z ešte výhodnejších uskutočnení je karboxylátovou kovovou soľou $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_3\text{Al}$, tristearát hliníty (výhodná teplota tavenia $115\text{ }^\circ\text{C}$), $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{-Al-OH}$, distearát hliníka (výhodná teplota tavenia $145\text{ }^\circ\text{C}$) a $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO-Al(OH)}_2$ monostearát hliníka (výhodná teplota tavenia $155\text{ }^\circ\text{C}$).

Medzi komerčne dostupné karboxylátové kovové soli je možné zahrnúť napríklad Witco Aluminum Stearate #18, Witco Aluminum Stearate #22, Witco Aluminum Stearate #132 a Witco Aluminum Stearate EA Food Grade, ktoré sú všetky dostať u Witco Corporation, Memphis, Tennessee, pričom však týmto nie je rozsah použiteľných vyššie uvedených látok v žiadnom prípade obmedzený.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu má karboxylátová kovová soľ teplotu tavenia od asi $30\text{ }^\circ\text{C}$ do asi $250\text{ }^\circ\text{C}$, výhodnejšie od asi $37\text{ }^\circ\text{C}$ do asi $200\text{ }^\circ\text{C}$ a najvýhodnejšie od asi $100\text{ }^\circ\text{C}$ do asi $200\text{ }^\circ\text{C}$. Podľa jedného z najvýhodnejších uskutočnení je karboxylátovou kovovou soľou stearát hliníty s teplotou tavenia v rozpätí od asi $135\text{ }^\circ\text{C}$ do asi $165\text{ }^\circ\text{C}$.

Podľa iného výhodného uskutočnenia má karboxylátová kovová soľ teplotu tavenia vyššie ako je teplota polymerizácie v reaktore.

K iným príkladom karboxylátových kovových solí patria stearáty titánu, stearáty cínu, stearáty vápenaté, stearáty zinočnaté, stearát bóru a stearáty strontnaté.

Podľa jedného z uskutočnení podľa predmetného vynálezu sa karboxylátová kovová soľ môže kombinovať s antistatickými činidlami, ako sú napríklad masné amíny, napríklad zinočnatá prísada Kemamine AS 990/2, zmes etoxylovaného stearylamínu a stearátu zinočnatého alebo zmes etoxylovaného stearylamínu, stearátu zinočnatého a otadecyl-3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyhydrocinamátu Kemamine AS 990/3. Obidve tieto zmesi sú dostať u firmy Witco Corporation, Memphis, Tennessee.

Spôsob prípravy katalytickej kompozície všeobecne zahŕňa

kombinovanie, uvádzanie do styku, miešanie a/alebo miesenie katalytického systému alebo polymerizačného katalyzátora s karboxylátovou kovovou soľou.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa katalyzátor bežného typu na báze prechodného kovu a/alebo katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom kombinujú, uvádzajú do styku, miešajú a/alebo miesia s aspoň jednou karboxylátovou kovovou soľou. Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia je katalyzátor bežného typu s prechodným kovom a/alebo katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom nanesený na nosiči.

Podľa iného uskutočnenia podľa vynálezu postup podľa vynálezu zahŕňa stupne vytvorenia polymerizačného katalyzátora, výhodne vytvorenie naneseného polymerizačného katalyzátora, a uvedenie tohto polymerizačného katalyzátora do styku s aspoň jednou karboxylátovou kovovou soľou. Vo výhodnom uskutočnení tohto postupu polymerizačný katalyzátor obsahuje katalytickú zlúčeninu, aktivátor alebo kokatalyzátor a nosič, vo výhodnom uskutočnení je týmto polymerizačným katalyzátorom nanesený metalocénový katalyzátor s objemným ligandom.

Pre odborníka pracujúceho v danom odbore je zrejmé, že v závislosti na použitom katalytickom systéme a na karboxylátovej kovovej soli môže prichádzať do úvahy nutnosť zabránenia určitým pracovným podmienkam zahrňujúcim teplotu a tlak z toho dôvodu, aby sa napríklad zabránilo strate aktivity katalytického systému.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa karboxylátová kovová soľ uvádza do styku s katalytickým systémom, výhodne s naneseným katalytickým systémom, najvýhodnejšie s naneseným katalytickým systémom metalocénového typu s objemným ligandom pri teplote a tlaku okolia. Vo výhodnom uskutočnení sa teplota kontaktu pri kombinovaní polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli pohybuje v rozpätí od 0 °C do asi 100 °C, výhodnejšie v rozpätí od 15 °C do asi 75 °C a najvýhodnejšie sa používa okolitá teplota a tlak.

Vo výhodnom uskutočnení sa polymerizačný katalyzátor a karboxylátová

kovová soľ uvádzajú do styku pod inertnou plynnou atmosférou, napríklad pod atmosférou dusíka. Do úvahy však prichádza i postup, pri ktorom sa kombinovanie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli môžu uskutočňovať v prítomnosti olefinu alebo olefinov, rozpúšťadiel, vodíka a podobne.

Podľa jedného z uskutočnení sa karboxylátová kovová soľ môže pridávať v ktoromkoľvek štádiu postupu prípravy polymerizačného katalyzátora.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa polymerizačný katalyzátor a karboxylátová kovová soľ kombinujú v prítomnosti kvapaliny, napríklad touto kvapalinou môže byť minerálny olej, toluén, hexán, izobután alebo ich zmesi. Podľa výhodnejšieho uskutočnenia tohto postupu sa karboxylátová kovová soľ kombinuje s polymerizačným katalyzátorom, ktorý bol pripravený v kvapaline, výhodne v suspenzii, alebo sa kombinuje s v podstate suchým alebo vysušeným polymerizačným katalyzátorom, ktorý bol vložený do kvapaliny a znovu suspendovaný.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa doba styku karboxylátovej kovovej soli s polymerizačným katalyzátorom môže meniť v závislosti na jednej pracovnej podmienke alebo na viacerých týchto pracovných podmienkach, na tlaku a teplote, na type miešačky, na množstve zložiek, ktoré sa kombinujú a i na mechanizme zavádzania kombinácie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli do reaktora.

Vo výhodnom uskutočnení sa polymerizačný katalyzátor, výhodne katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom a nosičom uvádza do styku s karboxylátovou kovovou soľou od asi jednej sekundy do asi 24 hodín, výhodne od asi 1 minúty do asi 12 hodín, výhodnejšie od asi 10 minút do asi 10 hodín a najvýhodnejšie od asi 30 minút do asi 8 hodín.

Podľa jedného z uskutočnení je pomer hmotnosti karboxylátovej kovovej soli k hmotnosti prechodného kovu katalytickej zlúčeniny v rozpätí od asi 0,01 do 1000, výhodne v rozpätí od 1 do asi 100, výhodnejšie v rozpätí od asi 2 do asi 50 a najvýhodnejšie v rozpätí od asi 4 do asi 20. Podľa jedného

z uskutočnení podľa vynálezu je pomer hmotnosti karboxylátovej kovovej soli k hmotnosti prechodného kovu v katalytickej zlúčenine v rozpätí od asi 2 do asi 20, výhodnejšie v rozpätí od asi 2 do asi 12 a najvýhodnejšie v rozpätí od 4 do asi 10.

Podľa ďalšieho uskutočnenia postupu podľa vynálezu je pomer hmotnostných percent karboxylátovej kovovej soli k celkovej hmotnosti polymerizačného katalyzátora v rozpätí od asi 0,5 percenta hmotnostného do asi 500 percent hmotnostných, výhodne v rozpätí od asi 1 percenta hmotnostného do asi 25 percent hmotnostných, výhodnejšie v rozpätí od asi 2 percent hmotnostných do asi 12 percent hmotnostných a najvýhodnejšie v rozpätí od asi 2 percent hmotnostných do asi 10 percent hmotnostných. Podľa iného uskutočnenia je pomer percent hmotnostných karboxylátovej kovovej soli k celkovej hmotnosti polymerizačného katalyzátora v rozpätí od 1 do asi 50 percent hmotnostných, výhodne v rozpätí od 2 percent hmotnostných do asi 30 percent hmotnostných a najvýhodnejšie v rozpätí od asi 2 percent hmotnostných do asi 20 percent hmotnostných.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu, kedy sa týmto postupom podľa vynálezu vyrába polymerizačný produkt s hustotou vyššou ako $0,910 \text{ g/cm}^3$, je celkové hmotnostné percento karboxylátovej kovovej soli k celkovej hmotnosti polymerizačného katalyzátora vyššie ako 1 percento hmotnostné. Podľa ďalšieho uskutočnenia, kedy sa týmto postupom podľa vynálezu vyrába polymerizačný produkt s hustotou nižšou ako $0,910 \text{ g/cm}^3$ je celkové hmotnostné percento karboxylátovej kovovej soli k celkovej hmotnosti polymerizačného katalyzátora vyššie ako 3 percentá hmotnostné. V prípade, že polymerizačný katalyzátor obsahuje nosič, celková hmotnosť polymerizačného katalyzátora zahrňuje hmotnosť nosiča.

Predpokladá sa, že čím viac kovu je prítomného v aktivátore, napríklad celkový obsah hliníka alebo obsah voľného hliníka (obsah alkylhliníka v aluminoxáne), obsiahnutom v polymerizačnom katalyzátore, tým viac je potrebnej karboxylátovej kovovej soli. Manipulácia s množstvom alebo obsahom zložiek v polymerizačnom katalyzátore, to znamená s voľným

hliníkom, môže poskytnúť prostriedok na nastavenie hladiny karboxylátovej kovovej soli.

Metódy miešania a použitia zariadenia, uvažované na použitie pri uskutočňovaní postupu podľa vynálezu, sú z doterajšieho stavu techniky v tomto odbore dobre známe. Technológia miešania môže používať akékoľvek mechanické prostriedky na miešanie, napríklad pretrepávanie, miešanie, prevracanie a kolísanie. K iným uvažovaným technológiám patrí použitie fluidizácie, napríklad reaktorové nádoby s fluidným lôžkom, kde cirkulujúci plyn vykonáva miešanie. Ako príklady miešacieho zariadenia na kombinovanie pevného polymerizačného katalyzátora a pevnej karboxylátovej kovovej soli podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia zahrňujú pásovú miešačku, statickú miešačku, miešačku s dvoma kužeľmi, bubnovú miešačku, bubnový valec, dehydrátor, fluidné lôžko, špirálovú miešačku a miešačku s kužeľovou závitovkou, pričom však týmto nie je v žiadnom prípade rozsah vynálezu obmedzený.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa nanese bežný katalyzátor s prechodným kovom, výhodne nanese katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom, prevracia s karboxylátovou kovovou soľou po takú dobu, aby podstatný podiel tohto naneseného katalyzátora sa intenzívne zmiešal a/alebo uviedol do tesného kontaktu s karboxylátovou kovovou soľou.

Vo výhodnom uskutočnení postupu podľa vynálezu je katalytický systém podľa vynálezu nanesený na nosiči, výhodne je nanesený katalytický systém v podstate vysušený, vopred tvarovaný, v podstate suchý a/alebo sypký. Podľa jedného zvlášť výhodného uskutočnenia postupu podľa vynálezu sa vopred tvarovaný nanesený katalytický systém uvádza do styku s aspoň jednou karboxylátovou kovovou soľou. Táto karboxylátová kovová soľ môže byť v roztoku alebo v suspenzii alebo v suchom stave, výhodne je táto karboxylátová kovová soľ v podstate v suchom alebo vysušenom stave. Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia sa karboxylátová kovová soľ uvádza do styku s naneseným katalytickým systémom, výhodne s naneseným katalytickým

systémom metallocénového typu s objemným ligandom v rotačnej miešačke pod dusikovou atmosférou, pričom touto miešačkou je najvýhodnejšie prevracacia miešačka, alebo v miešacom procese používajúcom fluidné lôžko, kde polymerizačný katalyzátor a karboxylátová kovová soľ sú v pevnom stave, to znamená, že obidve tieto látky sú v podstate v suchom alebo vysušenom stave.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu sa bežná katalytická zlúčenina s prechodným kovom, výhodne katalytická zlúčenina metallocénového typu s objemným ligandom, uvedie do styku s nosičovým materiálom za účelom získania nanosenej katalytickej zlúčeniny. Pri tomto postupe sa aktivátor alebo kokatalyzátor uvedie do styku oddelene s nosičom, pričom sa takto získa nanosený aktivátor alebo nanosený kokatalyzátor. Pri uskutočňovaní tohto špecifického postupu podľa vynálezu potom prichádzajú do úvahy miesené karboxylátové kovové soli s nanosenou katalytickou zlúčeninou alebo s nanoseným aktivátorom alebo kokatalyzátorom v ľubovoľnom poradí, oddelené miesenie, súčasné miešanie alebo miešanie len s jedným z nanosených katalyzátorov, alebo výhodne s nanoseným aktivátorom pred zmiešaním oddelene nanoseného katalyzátora a aktivátora alebo kokatalyzátora.

V dôsledku používania kombinácie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli môže prichádzať do úvahy nutnosť zdokonalenia celkového prísunu katalyzátora do reaktora. Napriek skutočnosti, že tento prísun katalyzátora nie je tak dobrý ako v prípade katalyzátora bez karboxylátovej kovovej soli, tekutosť kombinácie katalyzátor/karboxylát neznamena problém. V prípade, že je treba zlepšiť prísun katalyzátora, je v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky dobre známe použitie vibrátorov zásobníkov alebo kefových podávačov katalyzátora a tlakového preplachovania podávačov a pod.

Podľa iného uskutočnenia sa polymerizačný katalyzátor a karboxylátová kovová soľ môžu uviesť do styku s kvapalinou, ako je napríklad minerálny olej, a zaviesť do polymerizačného procesu vo forme suspenzie. Podľa tohto

špecifického uskutočnenia je výhodné, ak polymerizačný katalyzátor je naneseným polymerizačným katalyzátorom.

Pri uskutočňovaní niektorých polymerizačných postupov sú výhodné nosičové materiály s menšou veľkosťou častíc. Prevádzkyschopnosť týchto procesov je však spornejšia. Podľa predmetného vynálezu bolo zistené, že pri použití kombinácie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli podľa vynálezu sa môžu úspešne používať nosičové materiály s menšou veľkosťou častíc. Napríklad oxid kremičitý s priemernou veľkosťou častíc od asi 10 μm do 80 μm . Oxidy kremičité s touto veľkosťou sú k dispozícii od firmy Crosfield Limited, Warrington, Anglicko, napríklad Crosfield ES-70 s priemerom veľkosti častíc 35 až 40 μm . Bez toho, že by nasledujúca úvaha bola viazaná na nejakú teóriu, tradične sa predpokladá, že používanie nosičových materiálov s menšou priemernou veľkosťou častíc vytvára viac jemných podielov a vedie k príprave nanosených katalyzátorov, ktoré sú náchylné na väčšie vytváranie vrstiev alebo plátov. Rovnako sa usudzuje, že použitie karboxylátovej kovovej soli s polymerizačným katalyzátorom spôsobuje lepší rast častíc počas polymerizácie. Predpokladá sa, že táto lepšia morfológia častíc vedie k vytváraniu menšieho množstva jemných podielov a ku zníženiu tendencie na vytváranie vrstiev alebo plátov. Používanie karboxylátovej kovovej soli teda umožňuje používanie menšieho nosičového materiálu.

Podľa jedného z uskutočnení postupu podľa vynálezu umožňuje spoločné vstrekovanie nenaneseného polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli do reaktora. Podľa jedného z uskutočnení sa polymerizačný katalyzátor používa v nenanesenej forme, výhodne v kvapalnej forme, čo je opísané napríklad v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 317 036 a 5 693 727 a v EP-A-0 593 083, ktoré tu všetky slúžia ako odkazové materiály. Polymerizačný katalyzátor v kvapalnej forme sa môže dodávať s karboxylátovou kovovou soľou do reaktora pomocou vstrekovacích metód opísaných v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 97/46599, ktorá je tu svojim celým obsahom uvedená ako odkazový materiál.

V prípadoch, keď sa používa kombinácia karboxylátovej kovovej soli a

naneseného katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom, je mólový pomer kovu v aktivačnej zložke ku kovu v katalytickej zlúčenine metalocénového typu s objemným ligandom v rozpätí od 0,3 : 1 do 10 000 : 1, výhodne v rozpätí od 100 : 1 do 5000 : 1 a najvýhodnejšie 500 : 1 až 2000 : 1.

Katalyzátory a katalytické systémy podľa predmetného vynálezu, ktoré boli opísané vyššie, sú vhodné na použitie pri uskutočňovaní ľubovoľného polymerizačného procesu. K týmto polymerizačným procesom patria procesy uskutočnené v roztoku, v plynnej fáze a procesy uskutočňované za vysokého tlaku alebo ich kombinácie. Zvlášť výhodná je polymerizácia jedného alebo viacerých olefínov, z ktorých aspoň jeden je etylén alebo propylén, v plynnej fáze alebo v suspenzii.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu je tento postup podľa vynálezu zameraný na polymerizačný proces uskutočnený s jedným alebo s viacerými olefínovými monomérmi obsahujúcimi 2 až 30 atómov uhlíka, výhodnejšie obsahujúcimi 2 až 12 atómov uhlíka a výhodnejšie obsahujúcimi 2 až 8 atómov uhlíka, v roztoku, v suspenzii alebo v plynnej fáze. Vynález je zvlášť výhodný na uskutočnenie polymerizácie dvoch alebo viacerých olefínových monomérov etylénu, propylénu, 1-buténu, 1-penténu, 4-metyl-1-penténu, 1-hexénu, 1-oktenu a 1-decenu.

K ďalším monomérom, použiteľným pri uskutočnení postupu podľa vynálezu patria etylenicky nenasýtené monoméry, diolefiny obsahujúce 4 až 18 atómov uhlíka, konjugované alebo nekonjugované diény, polyény, vinylové monoméry a cyklické olefiny. Ako príklady monomérov, použiteľných na uskutočnenie postupu podľa vynálezu patrí norbornén, norbornadién, izobutylén, vinylbenzocyklobután, styrény, styrény substituované alkylovou skupinou, etylindénnorbornén, izoprén, dicyklopentadién a cyklopentén, pričom však týmto nie je rozsah vynálezu v žiadnom prípade obmedzený.

Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia postupu podľa vynálezu sa vyrába kopolymér etylénu, kde sa s etylénom polymerizuje v plynnej fáze komonomér s aspoň jedným alfa-olefínom obsahujúcim 4 až 15 atómov uhlíka, výhodne

obsahujúcim 4 až 12 atómov uhlíka a najvýhodnejšie obsahujúcim 4 až 8 atómov uhlíka.

Podľa ďalšieho uskutočnenia postupu podľa vynálezu sa etylén alebo propylén polymerizuje s aspoň dvoma rôznymi komonomérmi, z ktorých prípadne jeden môže byť dién, za vzniku terpolyméru.

Podľa jedného z uskutočnení je predmetný vynález zameraný na proces, najmä na proces vykonávaný v plynnej fáze alebo v suspenzii, polymerizáciou samotného propylénu alebo propylénu s jedným alebo viacerými ďalšími monomérmi, vrátane etylénu a olefinov obsahujúcich 4 až 12 atómov uhlíka. Polypropylénové polyméry sa môžu vyrábať najmä za pomoci katalyzátorov mostikovovu väzbou, čo je opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 296 434 a 5 278 264, ktoré sú tu obidva zaradené ako odkazové materiály.

Pri uskutočňovaní polymerizačného procesu v plynnej fáze sa obvykle používa kontinuálny cyklus, kde v jednej časti cyklu reaktorového systému sa recyklujúci prúd plynu, inak označovaný ako recyklujúci prúd alebo fluidné médium, v reaktore zohrieva reakčným teplom polymerizácie. Toto teplo sa z recyklujúcej kompozície odstraňuje v inej časti cyklu chladiacim systémom v priestore mimo reaktor. Všeobecne je možné uviesť, že sa v procese s plynným fluidným lôžkom slúžiacim na výrobu polymérov prúd plynu obsahujúci jeden monomér, alebo viac monomérov, za reakčných podmienok kontinuálne vedie fluidným lôžkom v prítomnosti katalyzátora. Prúd plynu sa z fluidného lôžka odťahuje a recykluje späť do reaktora. Súčasne sa z reaktora odoberá polymér a pridáva sa čerstvý monomér k nahradeniu spolymerizovaného monoméru. (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, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom zaradené ako odkazové materiály).

Tlak v reaktore pri uskutočňovaní procesu v plynnej fáze môže kolísať od asi 690 kPa (100 psig) do asi 3448 kPa (500 psig), výhodne v rozpätí od asi 1379 kPa (200 psig) do asi 2759 kPa (400 psig), výhodnejšie v rozpätí od asi 1724 kPa (250 psig) do asi 2414 kPa (350 psig).

Teplota v reaktore pri uskutočňovaní procesu v plynnej fáze môže kolísať od asi 30 °C do asi 120 °C, výhodne od asi 60 °C do asi 115 °C, ešte výhodnejšie v rozpätí od asi 70 °C do asi 110 °C a najvýhodnejšie v rozpätí od asi 70 °C do asi 95 °C.

Medzi ďalšie procesy vykonávané v plynnej fáze, uvažované k uskutočneniu postupu podľa vynálezu, je možné zahrnúť procesy opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 627 242, 5 665 818 a 5 677 375 a v európskych patentoch EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2-0 891 900 a EP-B-634 421, ktoré sú tu všetky svojim celým obsahom zaradené ako odkazové materiály.

Vo výhodnom uskutočnení je reaktor použitý podľa predmetného vynálezu schopný vyrábať a postup podľa vynálezu produkovať viac ako 227 kg/h (500 libier/h) až asi 90 900 kg/h (200 000 libier/h) alebo viac polyméru, výhodne viac ako 455 kg/h (1000 libier/h), výhodnejšie viac ako 4540 kg/h (10 000 libier/h), ešte výhodnejšie viac ako 11 300 kg/h (25 000 libier/h), ešte výhodnejšie viac ako 15 900 kg/h (35 000 libier/h), ešte výhodnejšie viac ako 22 700 kg/h (50 000 libier/h) a najvýhodnejšie viac ako 29 000 kg/h (65 000 libier/h) až viac ako 45 500 kg/h (100 000 libier/h).

Pri polymerizačnom postupe uskutočňovanom v suspenzii sa všeobecne používajú tlaky v rozpätí od asi 100 kPa do asi 500 kPa a tlaky vyššie a teploty v rozpätí od 0 °C do asi 120 °C. Pri polymerizačnom postupe vykonávanom v suspenzii sa vytvára suspenzia pevných častíc polyméru v kvapalnom polymerizačnom médiu použitom ako rozpúšťadlo, do ktorého sa pridávajú etylén a komonoméry a neraz i vodík spolu s katalyzátorom. Suspenzia vrátane rozpúšťadla sa prerušovane alebo kontinuálne odoberá z reaktora, pričom sa prchavé zložky oddeľujú od polyméru a recyklujú, prípadne po destilácii späť do reaktora. Kvapalným rozpúšťadlom používaným v polymerizačnom prostredí je obvykle alkán obsahujúci 3 až 7 atómov uhlíka. Použité prostredie má byť za polymerizačných podmienok kvapalné a relatívne inertné. V prípadoch, keď sa pri uskutočňovaní tohto postupu používa propán ako polymerizačné médium, je nutné tento proces prevádzkovať nad kritickú teplotu a nad kritickým tlakom

tohto reakčného rozpúšťadla. Výhodne sa používa ako médium hexán alebo izobután.

Výhodnou polymerizačnou metódou podľa vynálezu je polymerizácia za vzniku častíc alebo proces uskutočňovaný v suspenzii, pričom sa teplota udržiava pod teplotou, pri ktorej polymér prechádza do roztoku. Takáto technológia je v tomto odbore podľa doterajšieho stavu techniky dobre známa a je opísaná v patente Spojených štátov amerických č. 3 248 179, ktorý je tu svojím celým obsahom zaradený ako odkazový materiál. K ďalším procesom vykonávaným v suspenzii patria procesy, ktoré používajú reaktor pracujúci v uzatvorenom okruhu a procesy používajúce viaceré miešané reaktory zaradené v sérii, paralelne alebo v kombinácii. Ako príklad suspenzných procesov je možné uviesť procesy vykonávané kontinuálnym spôsobom v uzatvorenom okruhu alebo v miešaných reaktoroch, pričom však týmto nie je rozsah v žiadnom prípade obmedzený. Ďalšie príklady suspenzných procesov sú rovnako opísané v patente Spojených štátov amerických č. 4 613 484, ktorý je tu svojím celým obsahom zaradený ako odkazový materiál.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu je použitý reaktor schopný vyrobiť a postup podľa vynálezu produkovať viac ako 907 kg/h (2000 libier/h), výhodnejšie viac ako 2268 kg/h (5000 libier/h) a najvýhodnejšie viac ako 4540 kg/h (10 000 libier/h). Podľa iného uskutočnenia pri vykonávaní postupu podľa vynálezu použitý suspenzný reaktor vyrába viac ako 6804 kg/h (15 000 libier/h) polyméru, výhodne viac ako 11 340 kg/h (25 000 libier/h) až asi 45 500 kg/h (100 000 libier/h).

Ako príklad procesov vykonávaných v roztoku je možné uviesť procesy opísané v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 271 060, 5 001 205, 5 236 998 a 5 589 555, ktoré sú tu svojím celým obsahom zaradené ako odkazové materiály.

Výhodným postupom podľa vynálezu je proces, výhodne proces vykonávaný v suspenzii alebo v roztoku, ktorý pracuje v prítomnosti katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom a v neprítomnosti, alebo v podstate bez akýchkoľvek zachytávacích činidiel, ako

je napríklad trietylalumínium, trimetylalumínium, triizobutylalumínium, a tri-n-hexylalumínium a dietylalumíniumchlorid, dibutylzinok a podobné ďalšie látky. Tento výhodný postup je opísaný v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške PCT WO 96/08520 a v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 712 352 a 5 763 543, ktoré sú tu svojim celým obsahom zaradené ako odkazové materiály. Avšak podľa predmetného vynálezu bolo zistené, že polymerizáciou pri uskutočňovaní polymerizačného procesu, pri ktorom sa používa katalytický systém a karboxylátová kovová soľ, môže pracovať s malým množstvom zachytávacieho činidla so zníženým vplyvom alebo bez vplyvu na prevádzkyschopnosť procesu a na účinnosť katalyzátora. Podľa jedného z uskutočnení teda vynález poskytuje postup polymerizácie olefínu alebo olefínov vykonávaný v reaktore za prítomnosti katalytického systému metalocénového typu s objemným ligandom, karboxylátovej kovovej soli a zachytávacieho činidla.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu majú polymerizačný katalyzátor a/alebo katalytická kompozícia, polymerizačný katalyzátor a karboxylátová kovová soľ produktivitu vyššiu ako 1500 g polyméru na gram katalyzátora, výhodne vyššiu ako 2000 g polyméru na gram katalyzátora, výhodnejšie viac ako 2500 g polyméru na gram katalyzátora a najvýhodnejšie viac ako 3000 g polyméru na gram katalyzátora.

Podľa iného uskutočnenia podľa vynálezu majú polymerizačný katalyzátor a/alebo katalytická kompozícia, polymerizačný katalyzátor a karboxylátová kovová soľ produktivitu vyššiu ako 2000 g na gram katalyzátora, výhodnejšie vyššiu ako 3000 g polyméru na gram katalyzátora, výhodnejšie vyššiu ako 4000 g polyméru na gram katalyzátora a najvýhodnejšie vyššiu ako 5000 g polyméru na gram katalyzátora.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu má polymerizačný katalyzátor a/alebo katalytická kompozícia pomer reaktivity všeobecne nižší ako 2, obyčajne menej ako 1. Tento pomer reaktivity je definovaný ako mólový pomer komonoméra ku monoméru na vstupe do reaktora, napríklad meraný v kompozícii plynov v procese vykonávanom v plynnej fáze, delenej mólovým

pomerom komonoméra ku monoméru vo vyrábanom polymérnom produkte. Vo výhodnom uskutočnení je pomer reaktivity nižší ako 0,6, výhodnejšie nižší ako 0,4 a najvýhodnejšie nižší ako 0,3. Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia je monomérom etylén a komonomérom olefín obsahujúci 3 alebo viac atómov uhlíka, výhodnejšie alfa-olefín obsahujúci 4 alebo viac atómov uhlíka a najvýhodnejší alfa-olefín, zvolený zo skupiny zahrňujúcej 1-butén, 4-metyl-1-pentén, 1-pentén, 1-hexén a 1-oktén.

Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa vynálezu pri prechode z prvého polymerizačného katalyzátora na druhý polymerizačný katalyzátor, výhodne v prípade, keď prvým a druhým polymerizačným katalyzátorom sú katalytické zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom, výhodnejšie keď druhým polymerizačným katalyzátorom je katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom s mostíkovou väzbou, by bolo výhodné počas prechodu použiť katalytickú kompozíciu s karboxylátovou kovovou soľou kombinovanou s katalyzátorom metalocénového typu s objemným ligandom s mostíkovou väzbou.

Pri nábehu polymerizačného procesu, najmä procesu vykonávaného v plynnej fáze, je vyššia tendencia ku vzniku problémov s prevádzkyschopnosťou. Podľa predmetného vynálezu teda prichádza do úvahy riešenie, pri ktorom sa pri rozbehu použije zmes polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli, aby sa znížili alebo odstránili problémy pri nábehu procesu. Ďalej rovnako prichádza do úvahy riešenie pri ktorom sa pri dosiahnutí pracovného procesu v reaktore zodpovedajúcim stabilnému stavu môže vykonať prechod k rovnakému alebo inému polymerizačnému katalyzátoru bez použitia karboxylátovej kovovej soli.

Podľa iného uskutočnenia sa počas polymerizačného procesu, ktorý bol prerušený alebo mal sklon k prerušeniu, môže prejsť na zmes polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli. Tieto výmeny polymerizačných katalyzátorov prichádzajú do úvahy v situáciách, keď nastanú problémy s prevádzkyschopnosťou. Príznaky problémov s prevádzkyschopnosťou sú v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky dobre známe. Pri vykonávaní

procesu v plynnej fáze k niektorým z týchto problémov patria teplotné odchýlky v reaktore, neočakávané zmeny tlaku, nadmerný vznik statickej elektriny alebo nezvykle vysoké statické špičky, tvorba hrudiek, tvorba plátov a podobne. Podľa jedného z uskutočnení sa karboxylátová kovová soľ môže priamo pridávať do reaktora, najmä keď vzniknú prevádzkové problémy.

Podľa predmetného vynálezu bolo rovnako zistené, že pri použití polymerizačného katalyzátora kombinovaného s karboxylátovou kovovou soľou podľa vynálezu je výroba polymérov s frakčným indexom toku taveniny a s vyššou hustotou ľahšia. Podľa jedného z uskutočnení vynález poskytuje postup polymerizácie olefinu alebo olefinov v reaktore v prítomnosti polymerizačného katalyzátora v kombinácii s karboxylátovou kovovou soľou na výrobu polymérneho produktu s indexom toku taveniny nižším ako asi 1 dkg/minúta a s hustotou vyššou ako $0,920 \text{ g/cm}^3$, podľa výhodného uskutočnenia polymérny produkt, ktorý má index toku taveniny menší ako asi 0,75 dkg/minúta a hustotu väčšiu ako $0,925 \text{ g/cm}^3$. Polymerizačným katalyzátorom je výhodne katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom, výhodnejšie je procesom proces vykonávaný v plynnej fáze a polymerizačný katalyzátor obsahuje nosičový materiál.

Podľa predmetného vynálezu je teda možné, že pri používaní kombinácie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli, je prechod na výrobu niektorého z obtiažnejších druhov polyméru ľahší. Podľa ďalšieho z uskutočnení je teda vynález zameraný na spôsob polymerizácie olefinu alebo olefinov slúžiacich na výrobu prvého polymérneho produktu v prítomnosti prvej katalytickej kompozície za stabilného ustáleného stavu, výhodne za podmienok uskutočňovania procesu v plynnej fáze. Tento prvý polymérny produkt má hustotu vyššiu ako $0,870 \text{ g/cm}^3$, výhodne vyššiu ako $0,900 \text{ g/cm}^3$, výhodnejšie vyššiu ako $0,910 \text{ g/cm}^3$ a index toku taveniny v rozpätí od 1 dkg/minúta do asi 200 dkg/minúta, výhodne v rozpätí od 1 dkg/minúta do asi 100 dkg/minúta, výhodnejšie vyšší ako 1 dkg/minúta do asi 50 dkg/minúta a najvýhodnejšie vyšší ako 1 dkg/minúta do asi 20 dkg/minúta. Tento proces ďalej zahŕňa krok prechodu na druhú katalytickú kompozíciu na

výrobu druhého polymérneho produktu s hustotou vyššou ako $0,920 \text{ g/cm}^3$, výhodne vyššou ako $0,925 \text{ g/cm}^3$, a s indexom toku taveniny nižším ako 1 dkg/minúta, výhodne nižším ako 0,75 dkg/minúta. Táto druhá katalytická kompozícia obsahuje v kombinácii bežný typ katalyzátora s prechodným kovom s/alebo katalyzátor metalocénového typu s objemným ligandom a karboxylátovú kovovú soľ. V rozsahu tohto špecifického uskutočnenia postupu podľa vynálezu je prechod z prvého polymérneho produktu s I_{21}/I_2 (opísaný nižšie) nižším ako 25 na druhý polymérny produkt s I_{21}/I_2 vyšším ako 25, výhodne vyšším ako 30 a výhodnejšie vyšším ako 35.

Podľa ďalšieho uskutočnenia postup podľa vynálezu používa striedavé použitie prvej katalytickej kompozície obsahujúcej zmes prvého polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli a katalytickej kompozície druhého polymerizačného katalyzátora bez karboxylátovej kovovej soli s cieľom zlepšenia celkovej prevádzkyschopnosti procesu. Podľa ďalšieho uskutočnenia podľa vynálezu sa vyššie opísaná prvá a druhá katalytická kompozícia môžu používať súčasne, napríklad ako zmes alebo sa môžu vstrekovať do reaktora oddelene.

Pri vykonávaní postupu podľa ktoréhokoľvek z týchto uskutočnení môžu byť prvý a druhý polymerizačný katalyzátor rovnaký alebo rôzny.

Polyméry vyrábané postupom podľa vynálezu sa môžu používať v širokej škále produktov a konečných aplikácií. K polymérom vyrábaným postupom podľa vynálezu patrí lineárny polyetylén s nízkou hustotou, elastoméry, plastoméry, polyetylény s vysokou hustotou, polyetylén s nízkou hustotou, polypropylén a kopolyméry propylénu.

Polyméry, obvykle polyméry na báze etylénu, majú hustotu v rozpätí od $0,86 \text{ g/cm}^3$ do $0,97 \text{ g/cm}^3$, výhodne v rozpätí od $0,88 \text{ g/cm}^3$ do $0,965 \text{ g/cm}^3$, výhodnejšie v rozpätí od $0,900 \text{ g/cm}^3$ do $0,96 \text{ g/cm}^3$, ešte výhodnejšie v rozpätí od $0,905 \text{ g/cm}^3$ do $0,95 \text{ g/cm}^3$, ešte výhodnejšie v rozpätí od $0,910 \text{ g/cm}^3$ do $0,940 \text{ g/cm}^3$ a najvýhodnejšie vyššiu ako $0,915 \text{ g/cm}^3$, výhodne vyššiu ako $0,920 \text{ g/cm}^3$ a najvýhodnejšie vyššiu ako $0,925 \text{ g/cm}^3$.

Polyméry vyrábané postupom podľa vynálezu majú typicky rozdelenie molekulových hmotností, pomer hmotnostného priemeru molekulových hmotností k číselnému priemeru molekulovej hmotnosti (M_w/M_n) vyšší ako 1,5 až asi 15, najmä vyšší ako 2 do asi 10, najvýhodnejšie vyšší ako asi 2,2 do menej než asi 8 a najvýhodnejšie od 2,5 do 8. Pomer M_w/M_n je možné zistiť pomocou gélovej permeačnej chromatografie, bežne známej z doterajšieho stavu techniky.

Polyméry podľa vynálezu obvykle majú tiež úzku distribúciu v zmesi meranú indexom distribúcie rozsahu v zmesi (Composition Distribution Breadth Index - CDBI). Ďalšie podrobnosti týkajúce sa stanovenia CDBI kopolyméru sú odborníkom pracujúcim v tomto odbore známe. Pozri napríklad publikovaná medzinárodná patentová prihláška PCT WO 93/03093 z 18. februára 1993, ktorá je tu svojim celým obsahom zaradená ako odkazový materiál.

Polyméry vyrábané s použitím procesu katalyzovaného katalyzátorom metalocénového typu s objemným ligandom podľa vynálezu majú podľa jedného z uskutočnení hodnotu CDBI všeobecne v rozpätí od 50 % do 99 %, výhodne v rozpätí od 55 % do 85 % a výhodne od 60 % do 80 %, ešte výhodnejšie vyššiu ako 60 % a najvýhodnejšie vyššiu ako 65 %.

Podľa iného uskutočnenia majú polyméry vyrábané pomocou bežného katalyzátora s prechodným kovom hodnotu CDBI nižšiu ako 50 %, výhodnejšie nižšiu ako 40 % a najvýhodnejšie nižšiu ako 30 %.

Polyméry podľa predmetného vynálezu majú podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu index toku taveniny (MI) alebo (I_2), meraný podľa ASTM-D-1238-E, v rozpätí od 0,01 dkg/minúta do 1000 dkg/minúta, výhodnejšie od asi 0,01 dkg/minúta do asi 100 dkg/minúta, ešte výhodnejšie od asi 0,1 dkg/minúta do asi 50 dkg/minúta a najvýhodnejšie od asi 0,1 dkg/minúta do asi 10 dkg/minúta.

Polyméry podľa vynálezu majú podľa iného z uskutočnení pomer indexov toku taveniny (I_{21}/I_2) (I_{21} sa meria podľa ASTM-D-1238-F) v rozpätí od 10 do menej ako 25, výhodnejšie od asi 15 do menej ako asi 25.

Polyméry podľa vynálezu majú vo výhodnom uskutočnení pomer indexov toku taveniny (I_{21}/I_2) (I_{21} sa meria podľa ASTM-D-1238-F) výhodne vyšší ako 25, výhodnejšie vyšší ako 30, ešte výhodnejšie vyšší ako 40, ešte výhodnejšie vyšší ako 50 a najvýhodnejšie vyšší ako 65.

Podľa ďalšieho uskutočnenia sa postupom podľa vynálezu vyrábajú polyméry na báze propylénu. K týmto polymérom patrí ataktický polypropylén, izotaktický polypropylén a syndiotaktický polypropylén. K ďalším polymérom propylénu patria statické kopolyméry propylénu, blokové kopolyméry propylénu alebo kopolyméry propylénu s vysokou rázovou húževnatosťou.

Polyméry vyrábané postupom podľa vynálezu sú vhodné na také spracovávacie operácie ako je extrúzia a koextrúzia fólií, dosiek a vlákien, ako i vyfukovania, vstrekovania a odstredivé liatie. Medzi tieto fólie je možné zaradiť vyfukované fólie alebo liate fólie, vytvárané spoločným vytlačovaním alebo laminovaním, ktoré sú vhodné použiteľné ako zmršťujúce sa fólie, preťahovacie fólie, zvárané fólie, orientované fólie, fólie na balenie potravín, fólie na silné vrecia, na vrecká na potraviny, na balenie pečiva a zmrazených výrobkov, na balenie liekov, fólie na priemyselné výstelky, membrány a pod., fólie používané pri aplikáciách, keď dochádza ku styku s potravinami alebo bez styku s potravinami. Výroba vlákien zahŕňa zvlákňovanie z taveniny, zvlákňovanie z roztoku a vyfukovanie taveniny pre tkané a netkané formy na výrobu filtrov, plienok, lekárskeho obleku, geotextílií atď. Extrudované predmety zahŕňujú lekárske trubičky, plášte drôty a káble, geomembrány a vyloženie nádrží. K tvarovaným predmetom patria jednovrstvové a viacvrstvové konštrukcie vo forme fliaš, nádrží, veľkých dutých predmetov, pevných nádob na potraviny a hračky, atď.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Predmetný vynález bude v ďalšom bližšie vysvetlený s pomocou konkrétnych príkladov uskutočnenia, ktoré sú však len ilustratívne a zahŕňujú len výhodné uskutočnenia, pričom v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah

tohto vynálezu.

Vlastnosti polyméru boli stanovené nasledujúcimi skúšobnými metódami:

Hustota bola meraná metódou podľa ASTM-D-1238.

Index zanášania v nižšie uvedených tabuľkách ukazuje prevádzkyschopnosť katalyzátora. Čím je hodnota väčšia, tým je väčšie pozorované zanášanie. Nulový index zanášania znamená v podstate žiadne alebo nepozorovateľné zanášanie. Index zanášania 1 ukazuje ľahké zanášanie, kde je na lopatkách miešadla v reaktore na polymerizáciu izobutánu s obsahom 2 litrov veľmi slabý čiastkový povlak polyméru a/alebo žiadna tvorba vrstiev (povlaku) na telese reaktora. Index zanášania 2 ukazuje viac ako slabé zanášanie, keď lopatky miešadla majú silnejší povlak podobný náteru polyméru a/alebo na telese reaktora bola vrstva v páse so šírkou 2,54 až 5,08 cm (1 až 2 palce) na stene reaktora. Index zanášania 3 sa považuje za stredné zanášanie, keď na lopatkách miešadla je silnejšia vrstva polyméru podobná latexu, pričom v reaktore sa vyskytuje trocha mäkkých zhlukov a/alebo sa na telese reaktora tvoria pláty (šíty) v podobe vrstvy so šírkou 5,08 až 7,62 cm (2 až 3 palce) na stene reaktora. Index zanášania 4 je znakom viac ako stredného zanášania, keď na miešadle je hrubý nános podobný latexu, pričom v reaktore je o niečo viac tvrdších zhlukov a guľôčok polyméru a/alebo na stenách telesa reaktora sa tvoria pláty (šíty) v podobe pásovej vrstvy so šírkou 7,62 až 10,2 cm (3 až 4 palce).

Aktivita v nižšie uvedených tabuľkách sa meria v gramoch polyetylénu (PE) na gram polymerizačného katalyzátora za hodinu (g PE/g kat.h).

Porovnávací príklad 1

Príprava katalyzátora A

Katalytickou zlúčeninou metallocénového typu s objemným ligandom s mostíkovou väzbou, použitou v tomto porovnávacom príklade 1, bol dimetylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)zirkóniumdichlorid ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$), ktorá je k dispozícii od firmy Albermarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana.

Katalytická zlúčenina ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) bola nanosená na oxid kremičitý Crosfield ES-70, dehydratovaný pri 600 °C, ktorý mal stratu vody pri žihaní (LOI) približne 1,0 percento hmotnostné. Hodnota LOI sa meria stanovením hmotnostnej straty nosičového materiálu, ktorý sa zahrial a udržiaval na teplote asi 100 °C počas asi 22 hodín. Oxid kremičitý Crosfield ES-70 mal priemernú veľkosť častíc 40 μm a tento produkt je k dispozícii od firmy Crosfield Limited, Warrington, Anglicko.

Prvým krokom vo výrobe nanoseného vyššie uvedeného katalyzátora metalocénového typu s objemným ligandom bola príprava roztoku prekursora. Pri tomto postupe bolo 209 kg (460 lbs) vybraného a vysušeného toluénu pridaného do reaktora s miešadlom a potom sa pridalo 482 kg (1060 lbs) roztoku metylaluminoxánu (MAO) (od Albermarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana) v toluéne s koncentráciou 30 % hmotnostných. Do reaktora sa zaviedol roztok katalytickej zlúčeniny, to znamená dimetylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)zirkóniumdichlorid v toluéne s koncentráciou 2 % hmotnostné a 272 kg (600 lbs) dodatočného toluénu. Potom sa roztok prekursora miešal pri teplote 26,7 °C až 37,8 °C (80 °F až 100 °F) počas jednej hodiny.

Za miešania vyššie uvedeného roztoku prekursora sa pomaly pridávalo 386 kg (850 lbs) nosičového materiálu, oxidu kremičitého Crosfield, dehydratovaného pri teplote 600 °C a táto zmes sa miešala počas 30 minút pri teplote 26,7 °C až 37,8 °C (80 °F až 100 °F). Na konci miešania tejto zmesi, ktoré bolo vykonávané počas 30 minút, sa pridalo (N,N-bis(2-hydroxyetyl)oktadecylamínu ($(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$), dostať ho pod názvom Kemanine AS-990 od Witco Corporation, Memphis, Tennessee, v toluéne s koncentráciou 10 % hmotnostných, spolu s ďalšími 50 kg (110 lbs) toluénu použitého na premyvanie a obsah reaktora sa potom miešal počas 30 minút pri zahriatí na teplotu 79 °C (175 °F). Po 30 minútach sa aplikovalo vákuum a zmes polymerizačného katalyzátora sa sušila pri teplote 79 °C (175 °F) počas asi 15 hodín na sypký prášok. Konečná hmotnosť polymerizačného katalyzátora predstavovala 544 kg (1200 lbs) a katalyzátor obsahoval 0,35 %

hmotnostných Zr a 12,0 % hmotnostných Al.

Príklad 1

Príprava katalyzátora B

1 kg vzorky polymerizačného katalyzátora pripraveného podľa postupu opísaného v porovnávacom príklade 1 ako katalyzátor A, sa pod inertnou atmosférou odvážil do sklenej banky s obsahom 3 litre. Ďalej sa usušilo 40 g stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate #22 (AlSt #22) od Witco Corporation, Memphis, Tennessee s použitím vákua pri teplote 85 °C a tento podiel sa pridal do uvedenej banky a jej obsah sa prevracal a miešal počas 20 minút pri teplote miestnosti. Za týchto podmienok sa javil stearát hlinitý ako homogénne dispergovaný v časticiach katalyzátora.

Príklad 2

Príprava katalyzátora C

1 kg vzorky polymerizačného katalyzátora, pripraveného postupom uvedeným v porovnávacom príklade 1 ako katalyzátor A, sa pod inertnou atmosférou odvážil do sklenej nádoby s obsahom 3 litre. Ďalej bolo 20 g stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate #22 (AlSt #22) od Witco Corporation, Memphis, Tennessee usušené s použitím vákua pri teplote 85 °C a tento podiel sa pridal do uvedenej banky a jej obsah sa prevracal a miešal počas 20 minút pri teplote miestnosti. Za týchto podmienok sa javil stearát hlinitý ako homogénne dispergovaný v časticiach katalyzátora.

Príklad 3

Príprava katalyzátora D

1 kg vzorky polymerizačného katalyzátora, pripraveného postupom uvedeným v porovnávacom príklade 1 ako katalyzátor A, sa pod inertnou

atmosférou odvážil do sklenenej banky s obsahom 3 litre. Ďalej bolo 10 g stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate #22 (AlSt #22) od Witco Corporation, Memphis, Tennessee usušené použitím vákua pri teplote 85 °C a tento podiel sa pridal do uvedenej banky a jej obsah sa prevracal počas 20 minút pri teplote miestnosti. Za týchto podmienok sa javil stearát hlinitý ako homogénne dispergovaný v časticach katalyzátora.

Spôsob polymerizácie pomocou katalyzátorov A až D

Do reakčného autoklávu s obsahom 2 litre sa za preplachovania dusíkom vložilo 0,16 mmol trietylhlinitika (TEAL), pričom potom nasledoval prídavok 20 cm³ komonoméru 1-hexénu a 800 cm³ izobutánu ako rozpúšťadla. Obsah reaktora sa zahrial na teplotu 80 °C a potom sa 100 mg každého z vyššie uvedených nanosených katalyzátorov, katalyzátora A, B, C a D, oddelene polymerizovalo nasledujúcim spôsobom: Každý z polymerizačných katalyzátorov sa zavádzal do reaktora súbežne s etylénom až do celkového tlaku v reaktore 2240 kPa (325 psig). Teplota reaktora sa udržiavala na 85 °C a polymerizácia sa uskutočňovala počas 40 minút. Po 40 minútach sa reaktor ochladil, etylén sa vypustil a polymér sa sušil a zvažil, čím sa získal výťažok polyméru. V nasledujúcej tabuľke 1 sú uvedené údaje o konečnej aktivite ako i charakteristiky týkajúce sa zanášania reaktora pozorované pri použití katalyzátora A bez stearátu hlinitého a u katalyzátorov B až D s rôznymi hladinami stearátu hlinitého.

Tabuľka 1

Príklad	Katalyzátor	Množstvo AlSt (g)	Aktivita (g PE/g kat.h)	Index zanášania
Porovnáv. 1	A	0	1845	2,0
1	D	10	1680	1,5
2	C	20	1710	0
3	B	40	1650	0

V tejto tabuľke 1 je ukázaný vplyv rôznych hladín stearátu hlinitého na aktivitu a prevádzkyschopnosť katalyzátora.

Porovnávací príklad 2

Príprava katalyzátora E

Do reaktora s obsahom 7,57 litra (2 galóny) sa vložili najprv 2,0 litre toluénu a potom 1060 g roztoku metylaluminóxanu (od Albermarle, Baton Rouge, Louisiana) v toluéne s koncentráciou 30 % hmotnostných, pričom potom nasledoval prídavok 23,1 g bis(1,3-metyl-n-butylcyklopentadienyl)-zirkóniumdichloridu vo forme 10 % hmotnostného roztoku v toluéne. Takto získaná zmes sa potom miešala počas 60 minút pri teplote miestnosti a potom sa ku kvapaline za pomalého miešania pridalo 850 g oxidu kremičitého (Davison 948, dehydratovaného pri teplote 600 °C, od W. R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland). Rýchlosť miešania sa na asi 10 minút zvýšila, aby sa zaistila dispergácia oxidu kremičitého v kvapaline a potom sa pridalo vhodné množstvo toluénu, aby vznikla suspenzia kvapaliny a pevnej látky s konzistenciou 4 cm³/gram oxidu kremičitého. Miešanie pokračovalo počas 15 minút pri 120 otáčkach/minúta a potom sa rozpustilo 6 g Kemamine AS-990 (od Witco Corporation, Memphis, Tennessee) v 100 cm³ toluénu a tento podiel bol pridaný a miešaný počas 15 minút. Potom sa vo vákuu začalo sušenie pri teplote 79,4 °C (175 °F) za nepravidelného preplachovania dusíkom. Keď sa polymerizačný katalyzátor, obsahujúci nosič oxid kremičitý, javil ako sypký, ochladil sa a preniesol do nádoby preplachovanej dusíkom. Získal sa výťažok približne 1 kg suchého polymerizačného katalyzátora vplyvom určitých strát pri sušení.

Príklad 4

Príprava katalyzátora F

Vzorka polymerizačného katalyzátora, pripraveného ako katalyzátor E podľa postupu opísaného v porovnávacom príklade 2, sa za sucha zmiešala s podielom stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate #22 (AlSt #22) (od Witco Corporation, Memphis, Tennessee), zodpovedajúcom 2 % hmotnostným z celkovej hmotnosti naneseného polymerizačného katalyzátora. AlSt #22 sa potom sušil vo vákuovej sušiarňi počas 12 hodín pri teplote 85 °C. Polymerizačný katalyzátor sa potom pod dusíkom za sucha zmiešal s AlSt #22. V nasledujúcej tabuľke č. 2 sú znázornené výhody uskutočnenia podľa týchto príkladov spočívajúce v pridaní karboxylátovej kovovej soli, stearátu hlinitého, k polymerizačnému katalyzátoru. Tieto príklady rovnako ukazujú, že karboxylátová kovová soľ prakticky nemá žiaden vplyv na molekulovú hmotnosť polyméru.

Výsledky polymerizačných pokusov s katalyzátormi E a F pri použití rovnakého postupu aký bol vyššie opísaný pre katalyzátory A až D, sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 2.

Tabuľka 2

Príklad	Katalyzátor	Množstvo AlSt	Aktivita (g PE/g kat.h)	Index zanášania	MI (dkg/min)	MIR (I ₂₁ /I ₂)
Porovnáv. 2	E	0	1980	1,0	0,15	19,8
4	F	2 % hmot.	1950	0	0,18	18,0

Porovnávací príklad 3

Príprava katalyzátora G

Do reaktora s obsahom 7,57 litra (2 galóny) sa naplnilo 1060 g roztoku metylaluminoxánu (MAO) ako aktivátora v toluéne (PMAO, modifikovaný MAO od Akzo Nobel, LaPorte, Texas) s koncentráciou 30 % hmotnostných a 1,5 l toluénu. Za miešania sa do reaktora pridalo 17,3 g katalytickej zlúčeniny metalocénového typu s objemným ligandom, bis(1,3-metyl-n-butylcyklopentadienyl)zirkóniumdichloridu vo forme roztoku s koncentráciou 8 %

hmotnostných v toluéne a takto získaná zmes sa potom miešala počas 60 minút pri teplote miestnosti, čím vznikol roztok katalyzátora. Obsah reaktora sa preliat do banky a do reaktora sa naplnilo 850 g oxidu kremičitého, dehydratovaného pri teplote 600 °C (od Crosfield Limited, Warrington, Anglicko). Roztok katalyzátora v banke sa potom pomaly pridával do nosiča oxidu kremičitého za pomalého miešania. Pridal sa ďalší toluén (350 cm³), aby sa zaistila konzistencia suspenzie a zmes sa miešala počas ďalších 20 minút. Pridalo sa 6 g Kemamine AS-990 (od Witco Corporation, Memphis, Tennessee) vo forme roztoku s koncentráciou 10 % hmotnostných v toluéne a miešanie pokračovalo počas 30 minút pri teplote miestnosti. Teplota sa potom zvýšila na 68 °C a aplikovalo sa vákuum, aby sa polymerizačný katalyzátor usušil. Sušenie pokračovalo počas 6 hodín za pomalého miešania, až sa polymerizačný katalyzátor javil ako sypký. Potom sa preniesol do fľaše a skladoval sa v atmosfére dusíka. Výťažok predstavoval 1006 g vplyvom určitých strát pri sušení. Analýza polymerizačného katalyzátora:

Zr = 0,30 % hmotnostných, Al = 11,8 % hmotnostných.

Príklady 5 a 6

V príkladoch 5 a 6 sa polymerizačný katalyzátor G, pripravený postupom uvedeným v porovnávacom príklade 3, spoločne nastrekoval so 4 % hmotnostnými a 8 % hmotnostnými stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate #22 (AlSt #22) (od Witco Corporation, Memphis Tennessee), vztiahnuté na dávku katalyzátora, do polymerizačného reaktora. Výsledky polymerizačných pokusov s katalyzátormi G, H a I, použitými v rovnakom procese aký bol opísaný vyššie pre katalyzátory A až D, sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Príklad	Katalyzátor	AlSt (% hmot.)	Aktivita (g PE/g kat.h)	MI (dkg/min)	MIR (I ₂₁ /I ₂)	Index zanášania
Porovn. 3	G	0	2235	0,13	21,4	4,0
5	H	4	2250	0,12	22,5	0
6	I	8	2010	0,12	22,5	0

Z výsledkov uvedených v tabuľke 3 je viditeľné, že stearát hlinitý je účinný i s vysoko aktívnym katalyzátorom, náchylnejším k zanášaniam. Ďalej je z týchto výsledkov zrejmé, že stearát hlinitý materiálne nemeň charakteristiky výrobku.

Príklady 7 až 11

V príkladoch 7 a 8 bol použitý rovnaký katalyzátor ako v porovnávacom príklade 3, katalyzátor G, spoločne so stearátom vápenatým (CaSt) (katalyzátor J) ako karboxylátovou kovovou soľou v príklade 7 a so stearátom zinočnatým (ZnSt) v príklade 8. Produkty CaSt a ZnSt sú k dispozícii od firmy Mallinkrodt Corporation, Phillipsbury, New Jersey. Proces polymerizácie použitý na testovanie katalytických kompozícií z príkladov 7 a 8 je rovnaký ako polymerizačný postup opísaný a použitý vyššie pre katalyzátory A až D.

V príkladoch 9 až 11 bol použitý rovnaký katalyzátor A ako v porovnávacom príklade 1 spoločne s monostearátom hlinitým (príklad 9, katalyzátor L) ako karboxylátovou kovovou soľou, s distearátom hlinitým (príklad 10, katalyzátor M) a s tristearátom hlinitým (príklad 11, katalyzátor N). Polymerizačný proces ďalej opísaný a použitý v príkladoch 12 až 15 sa použil na testovanie katalytických kompozícií katalyzátorov L, M a N z príkladov 9 až 11. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 4.

Tabuľka 4

Príklad	Katalyzátor	Karboxylátová kovová soľ	Množstvo karboxyl. (% hmot.)	Aktivita (g PE/g kat./h)	Index zanášani a
Porovn. 3	G	žiadna	0	2535	4,0
7	J	CaSt	2	2295	2,0
8	K	ZnSt	4	2340	3,0
Porovn. 1	A	žiadna	0	1845	2,0
9	L	monost. Al	5	NA	0
10	M	distear. Al	5	NA	0
11	N	tristear. Al	5	NA	0,5

V príkladoch 7 a 8 je ilustrované použitie rôznych karboxylátových kovových solí. V príkladoch 7 a 8 sa ukazuje, že kovové soli Ca a Zn stearátov sú účinné na zníženie zanášania. V príkladoch 9, 10 a 11 je ilustrované použitie rôznych druhov karboxylátových hlinitých solí, najmä účinnosť rôznych foriem stearátu hlinitého. Z údajov v tabuľke 4 je viditeľné, že najúčinnnejšie sú monostearáty a distearáty.

Príklady 12 až 15

V príkladoch 12 až 15 bol použitý postup miešania za sucha opísaný v príklade 1 a katalyzátor A z porovnávacieho príkladu 1 pre rôzne typy karboxylátových kovových solí. Množstvá a typ karboxylátovej kovovej soli sú uvedené v tabuľke 5. Pre každú kombináciu každého katalyzátora s karboxylátovou kovovou soľou, O, P, Q a R sa použil nasledujúci polymerizačný proces, opísaný nižšie.

Do reakčného autoklávu s preplachovaním dusíkom sa vložilo 0,16 mmol trietylhlinitika (TEAL), na čo nasledoval prídavok 25 cm³ komonoméru 1-hexénu a 800 ml rozpúšťadla, ktorým bol izobután. Obsah reaktora sa zahrial na teplotu 80 °C a potom oddelene polymerizovalo 100 mg každého z nanesených zmesí

polymerizačných katalyzátorov v kombinácii s karboxylátovou kovovou soľou opísanou vyššie (katalyzátor A s uvedeným množstvo karboxylátovej kovovej soli podľa tabuľky 5), pričom sa postupovalo nasledujúcim spôsobom:

Každá kombinácia polymerizačného katalyzátora s karboxylátovou kovovou soľou sa zaviedla súbežne s etylénom do reaktora až do dosiahnutia tlaku 2240 kPa (325 psig) v reaktore. Teplota v reaktore sa udržiavala na 85 °C a polymerizácia bola ponechaná prebiehať počas 40 minút. Po 40 minútach sa reaktor ochladil, etylén sa vypustil a polymér sa usušil a zvážil pre určenie výťažku.

Získané výsledky sú uvedené v ďalej uvedenej tabuľke 5. Je zaujímavé, že tieto príklady 12, 13, 14 a 15 ukazujú výhodnosť prítomnosti objemnejšej skupiny R v karboxylátovej kovovej soli, zvlášť to platí v prípade karboxylátov hliníka.

Tabuľka 5

Príklad	Katalyzátor	Karboxylátová kovová soľ	Množstvo karboxyl. (% hmotn.)	Index zanášania
12	O	octan Al	5,0	4
13	P	oktoát Al	5,0	3
14	Q	nafenát Al	5,0	2
15	R	oleát Al	5,0	0

Príklady 16 až 18

Porovnávací príklad 4

V týchto príkladoch 16, 17 a 18 a porovnávacom príklade 4 je ukázaná účinnosť používania karboxylátovej kovovej soli, najmä stearátu hlinitého, v procese vykonávanom v plynnej fáze s fluidným lôžkom v kombinácii s metalocénovým katalytickým systémom s objemným ligandom na výrobu

takých druhov polymérov, ktorých výroba je obvykle obtiažnejšia, najmä čo do prevádzkyschopnosti. Druhy s frakčným indexom toku taveniny a s vyššou hustotou sa tradične ťažko vyrábajú z hľadiska prevádzkyschopnosti reaktora. Polymerizačný katalyzátor, použitý v polymerizačných postupoch v príkladoch 16, 17 a 18 a v porovnávacom príklade 4, bol použitý v procese opísanom ďalej, pričom výsledky tohto postupu sú uvedené v tabuľke 6 nižšie.

Katalyzátor A, B a F, opísané vyššie, sa potom oddelene testovali pri kontinuálnom procese v plynnej fáze v reaktore s fluidným lôžkom, ktorý tvoril reaktor „schedule 60“, s nominálnym rozmerom 152,4 cm (16,5 palca) a s vnútorným priemerom 41,9 cm (16,5 palca). Fluidné lôžko bolo tvorené granulami polyméru. Prúdy plynného prívodu etylénu a vodíka spolu s kvapalným komonomérom sa spolu miešali v zmiešavacom T-kuse a zavádzali sa pod lôžko reaktora do potrubia na recyklovanie plynu. Ako komonomér bol použitý 1-hexén. Jednotlivé prietoky etylénu, vodíka a komonoméru sa riadili tak, aby sa udržal stanovený cieľ zmiešavania. Koncentrácia etylénu sa regulovala tak, aby sa udržal konštantný parciálny tlak etylénu. Vodík sa reguloval tak, aby sa udržoval konštantný mólový pomer etylénu k vodíku. Koncentrácia všetkých plynov sa merala zaradeným plynovým chromatografom, aby sa zaistilo relatívne stále zloženie prúdu recyklovaných plynov. Pevný nanosený metalocénový katalytický systém s objemným ligandom, uvedený v tabuľke 6, sa vstrekoval priamo do fluidného lôžka pomocou čisteného dusíka v množstve 0,68 kg/hodinu (1,5 lbs/h). Reagujúce lôžko narastajúcich čiastočiek polyméru sa udržovalo vo fluidnom stave stálym prúdom dopĺňujúceho prívodu a recyklačného plynu reakčným pásom. Na docielenie tohto sa používala povrchová rýchlosť plynu 30,5 cm/sek až 91,4 cm/sek (1 až 3 stopy/sek). Reaktor pracoval pri celkovom tlaku 2069 kPa (300 psig) a teplote 85 °C, pričom povrchová rýchlosť plynu bola 68,6 cm/sek (2,25 stop/sek) a tieto parametre boli použité na docielenie fluidizácie granúl. Na udržanie stálej teploty v reaktore sa kontinuálne upravovala teplota recyklovaného plynu nahor alebo dole, aby sa prispôsobila akýmkoľvek zmenám rýchlosti tvorby tepla polymerizácie. Fluidné lôžko sa udržovalo na stálej výške odoberaním časti lôžka rýchlosťou rovnajúcou sa rýchlosti tvorby

častíc produktu. Produkt sa odvádzal polokontinuálne pomocou radu ventilov do komory s daným objemom, ktorá sa súčasne odvetrávala späť do reaktora. To umožnilo vysoko účinné odvádzanie produktu súčasne s recykláciou veľkej časti nezreagovaných plynov späť do reaktora. Tento produkt sa preplachoval za účelom odstránenia strhnutých uhľovodíkov a spracoval sa malým prúdom zvlhčeného dusíka, aby sa dezaktivovali všetky stopové množstvá zvyškového katalyzátora.

Tabuľka 6

Príklad	16	17	18	porovn. 4
BTO	9	10	8	3
Katalyzátor	B	F	F	A
Aktivita katalyzátora ¹	4300	4000	3300	4800
MI (dkg/min)	0,78	0,73	0,43	1,47
Hustota (g/cm ³)	0,9243	0,9248	0,9230	0,9188
Sypná hustota polyméru (g/cm ³)	0,49	0,44	0,45	0,48

¹ (Kilogramy (libry) polyméru na kilogram (libra) polymerizačného katalyzátora)

Použitím karboxylátovej kovovej soli v kombinácii s polymerizačným katalyzátorom značne vzrástla prevádzkyschopnosť reaktora. V tabuľke č. 6 sú uvedené výsledky prevádzky v reaktore s plynnou fázou pracujúcou bez problémov pri výrobe polymérov s frakčným indexom toku taveniny po mnohých výmenách lôžka (BTO). Zvlášť sa ukazuje, že pri použití polymerizačného katalyzátora bez karboxylátovej kovovej soli, ako tomu bolo v porovnávacom príklade 4 (bez stearátu hlinitého), bol reaktor odstavený v dôsledku zanášania a vzniku vrstiev po menej ako 3 výmenách lôžka pri približnom indexe toku taveniny 1,5 dkg/minúta a hustote 0,9188 g/cm³. V ktoromkoľvek uskutočnení postupu podľa vynálezu proces prebiehal dlhšie ako 4 výmeny lôžka, výhodnejšie dlhšie ako 5 výmen lôžka a najvýhodnejšie dlhšiu ako 6 výmen lôžka. Výmenou lôžka sa rozumie celková hmotnosť polyméru odobratého

z reaktora, ktorá je približne rovná alebo rovná hmotnosti lôžka v reaktore.

V tomto odbore je známe, že zníženie sypnej hustoty môže zlepšiť prevádzkyschopnosť polymerizačného procesu, najmä polymerizačného procesu vykonávaného v plynnej fáze s fluidným lôžkom. V tejto súvislosti je treba upozorniť na to, že v tabuľke 6 sa sypná hustota polyméru veľmi nezmenila, ale prevádzkyschopnosť procesu podľa vynálezu sa prekvapivo podstatne zlepšila pri použití postupu, pri ktorom sa s polymerizačným katalyzátorom kombinovala karboxylátová kovová soľ.

Příklad 19

Príprava bežného katalyzátora s prechodným kovom

Podľa tohto príkladu bol bežný katalyzátor s prechodným kovom pripravený všeobecne zo zmesi horečnatej zlúčeniny, napríklad MgCl_2 , zlúčeniny titánu, napríklad $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ a donoru elektrónov, napríklad tetrahydrofuránu (THF), pričom tento katalyzátor bol potom nanesený na oxid kremičitý, ktorý bol dehydratovaný pri teplote 600 °C. Podrobný opis postupu prípravy je v patente Spojených štátov amerických č. 4 710 538, ktorý je tu zaradený ako odkazový materiál. Použitá špecifická kompozícia katalyzátora mala mólový pomer TNHAL/THF 29 a mólový pomer DEAC/THF 26, kde TNHAL je tri-n-hexylhliník a DEAC je dietylhliníchlorid.

Suchý sypký katalyzátor, opísaný vyššie, sa vstrekoval do kontinuálne pracujúceho reaktora v plynnej fáze s fluidným lôžkom, pričom tento reaktor bol typu „schedule 60,“ s nominálnym rozmerom 45,7 cm (18 palcov) s vnútorným priemerom 41,9 cm (16,5 palca), ako bolo opísané vyššie v predchádzajúcich príkladoch. V tomto prípade bol použitý rovnaký postup a rovnaké podmienky ako bolo uvedené vyššie. V tomto procese sa však do reaktora kontinuálne pridával roztok bežného kokatalyzátora, trietylhlínika (TEAL) v hexáne s koncentráciou 5 percent hmotnostných, aby sa vo fluidnom lôžku udržala koncentrácia približne 300 ppm TEAL. Do fluidného lôžka sa rovnako priamo nastrekoval pevný bežne známy a používaný katalyzátor na báze prechodného

kovu, pripravený vyššie opísaným spôsobom, pozri tabuľka 7, pokus A.

Pripravil sa roztok karboxylátovej kovovej soli, stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate #22 (AlSt #22), v hexáne (2000 ppm). Počas procesu polymerizácie, pozri tabuľka 7, pokus A, sa roztok čerpal do reaktora s plynnou fázou, výsledky pozri výsledky v tabuľke 7, pokus B. Produktivita katalyzátora pomocou hmotnostnej bilancie zostala zdanlivo rovnaká i po pridaní stearátu hlinitého. Navyše v tomto prípade prevádzkyschopnosť reaktora zostala stála a pokračovala po viac ako 4 výmenách lôžka, na čo bol pokus dobrovoľne ukončený.

Tabuľka 7

Pokus	A	B
AlSt #22 (ppm)	0	12,2
Sypná hustota katalyzátora (g/cm ³)	0,537	0,537
Prívod TEAL (ppm)	307	313
Produktivita katalyzátora ¹	2,947	2,836
MI (g/10 minút)	13,25	13,10
MIR (HLM/MI)	31,03	27,21
Hustota (g/cm ³)	0,9348	0,9318
Sypná hustota (g/cm ³)	0,3860	0,3834
APS (μm)	523	523

¹ g polyméru na gram katalyzátora

Vyššie uvedený príklad ukazuje, že pri používaní karboxylátovej kovovej soli v spojení s bežným katalytickým systémom s prechodným kovom sa prevádzkyschopnosť polymerizačného procesu v plynnnej fáze nezhoršuje, najmä keď sa karboxylátová kovová soľ zavádzala oddelene od bežného katalytického systému. Avšak v niektorých prípadoch, keď sa polymerizácia vykonávala vsádzkovým spôsobom v suspenzii sa zistilo, že používanie Witco Aluminum Stearate EA zmiešaného za sucha s bežným katalyzátorom na báze

titánu viedlo k zníženiu produktivity. Bez súvislosti s nejakými teoretickými závermi sa predpokladá, že zníženie produktivity môže byť čiastočne spôsobené reakciou stearátu hlinitého s bežným kokatalyzátorom napríklad trietylhlínikom, čo viedlo vo vsádzkovom reaktore k menej aktívnemu kokatalyzátoru.

Ďalej uvedené príklady 20 a 21 ilustrujú použitie bežného katalyzátora na báze chrómu, ktorý bol miešaný za sucha s karboxylátovou kovovou soľou.

Príklad 20

Príprava bežného katalyzátora na báze chrómu

Bežný katalyzátor s chrómom ako kovom, rovnako známy ako Phillipsov katalyzátor, sa pripravil pomocou katalyzátora Crosfield EP510 (1 % hmotnostné titánu a 0,5 % hmotného chrómu z acetylacetonátu chrómu), ktorý je k dispozícii od firmy Crosfield Limited, Warrington, Anglicko. Katalyzátor EP510 sa aktivoval pri teplote 800 °C zmesou 70 % kyslíka a 30 % dusíka v kolóne s fluidným lôžkom, čo je v tomto odbore z doterajšieho stavu techniky bežne známe, a použil sa v nasledujúcom polymerizačnom procese.

Porovnávací príklad 20A

Homopolymerizácia etylénu

Do reakčného autoklávu s obsahom 2,2 litra sa pridalo 100 μmol trietylhlínika (roztok 25 % hmotnostných TEAL v heptáne) ako zachytávací prostriedok na odstránenie stôp nečistoty v nádobe. Do reaktora sa nalialo 800 ml izobutánu s akosťou pre polymerizáciu od firmy Phillips Petroleum, Bartlesville, Oklahoma. Obsah sa miešal pri 1000 otáčkach/minúta, pričom teplota v reaktore sa zvýšila z teploty okolia na 93 °C a potom sa zaviedol etylén do dosiahnutia celkového tlaku v reaktore 2586 kPa (375 psig).

Do reaktora sa potom pridalo 300 mg aktivovaného chrómového katalyzátora, pripraveného postupom uvedeným vyššie v príklade 20, pričom

polymerizácia etylénu pokračovala počas asi 60 minút, keď sa reakcia ukončila vypustením uhľovodíkov z reaktora. V tomto porovnávacom príklade 20A sa chrómový katalyzátor, opísaný vyššie, použil čistý (bez stearátu hlinitého), pričom postup používajúci tento katalyzátor viedol k výrobe staticky vysoko nabitého polyméru. Na odstránenie staticky nabitého polyméru zo stien reaktora sa musel použiť roztok antistatického činidla Kemamine AS-990 v hexáne. Množstvo celkovo nahromadeného polyméru predstavovalo asi 245 g.

Príklad 20 B

Pri uskutočňovaní postupu podľa tohto príkladu obsahoval polymerizačný katalyzátor 300 mg aktivovaného chrómového katalyzátora (pripraveného postupom opísaným vyššie v príklade 20), zmiešaného pred polymerizáciou za sucha s 15 mg stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate EA. Polymerizačný katalyzátor sa potom dávkoval do reaktora za rovnakých podmienok polymerizácie ako je uvedené vyššie v porovnávacom príklade 20A. Po asi 60 minútach sa polymerizácia zastavila a reaktor bol prehliadnutý. Vyrobený polymér nebol staticky nabitý a ľahko sa z reaktora odoberal. Výťažok polyméru predstavoval 133 g. Tento pokus ukázal, že karboxylátová kovová soľ, zlúčenina stearátu hlinitého, buď zabraňuje nabitíu polyméru vyrobeného pomocou bežného chrómového katalytického systému, alebo náboj neutralizuje. Všeobecne sa usudzuje, že jav tvorby plátov (šítov) alebo vrstiev v reaktore pri polymerizácii etylénu v plynnej fáze pomocou chrómového katalyzátora súvisí so statickým nábojom v systéme.

Príklad 21

Kopolymerizácia

Do reaktora sa pridalo 50 μ mol trietylhlínika ako zachytávacieho prostriedku na odstránenie stôp nečistôt v nádobe. Potom sa do reaktora pridalo 50 ml čisteného komonoméru 1-hexénu a 800 ml izobutánu. Po zvýšení

teploty v reaktore na 85 °C a za miešania rýchlosťou 1000 otáčok/minúta sa do nádoby zaviedol etylén až do dosiahnutia tlaku 2586 kPa (325 psig) v reaktore. Potom sa do reaktora dávkovalo 300 mg polymerizačného katalyzátora a polymerizácia pokračovala po určitú dobu. Reakcia sa potom ukončila vypustením etylénu z reaktora. Týmto postupom polymerizácie sa vykonali všetky polymerizačné postupy podľa nasledujúcich príkladov. V niektorých prípadoch však boli použité rôzne množstvá 1-hexénu a rôzne reakčné časy.

Porovnávací príklad 21 A

Do reaktora sa dávkovalo 300 mg aktivovaného polymerizačného chrómového katalyzátora a polymerizačný proces, opísaný vyššie v príklade 21, prebiehal počas asi 60 minút. V tomto porovnávacom príklade 21A sa chrómový katalyzátor používal čistý bez stearátu hlinitého a viedol k zanášaniu reaktora. Na stenách reaktora, na miešadle a na vnútornom termočlánku bol pozorovaný veľký výskyt povlaku polyméru. Značná časť polyméru bola v zhlukoch na spodnej časti reaktora. Celkové množstvo zhromaždeného lepkavého polyméru predstavovalo 53 g.

Príklad 21 B

Podľa tohto príkladu sa za sucha zmiešalo 300 mg aktivovaného chrómového katalyzátora, pripraveného postupom podľa vyššie uvedeného príkladu 20, s 15 mg stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate EA. Použitým polymerizačným procesom bol postup opísaný vyššie v príklade 21. Po 50 minútach sa polymerizácia zastavila odvetraním uhľovodíkov. Zistilo sa že zanesenie reaktora bola značne menšie ako v porovnávacom príklade 21A. Na miešadle, na termočlánku a na stenách reaktora bol zreteľný len slabý povlak polyméru. Celkové množstvo zhromaždeného polyméru predstavovalo asi 110 g.

Porovnávací príklad 21 C

V tomto porovnávacom príklade 21C sa použil rovnaký postup polymerizácie ako v príklade 21 s tým rozdielom, že sa použilo 35 ml 1-hexénu. Ďalej sa použilo 300 mg aktivovaného chrómového katalyzátora, ako je opísané vyššie v príklade 21 bez stearátu hlinitého. Polymerizácia prebiehala počas 50 minút a potom sa reaktor odvetral a prehliadol. V tomto prípade bolo pozorované silné zanesenie reaktora. Na vrchu reaktora sa vytvoril prstenec polyméru so šírkou 7,62 cm (3 palce) s hrúbkou od 0,64 do 1,91 cm (1/4 až 3/4 palca). Na spodku steny reaktora bola nájdená vrstva polyméru. Celkové množstvo zhromaždeného polyméru predstavovalo asi 139 g. Polymér bol príliš hrudkovitý, aby sa stanovila jeho hustota.

Príklad 21 D

V príklade 21D sa použil rovnaký postup polymerizácie, ako je postup opísaný v príklade 21 s tým rozdielom, že sa použilo 35 ml 1-hexénu. Za sucha sa zmiešalo 300 mg rovnakého chrómového katalyzátora použitého v porovnávacom príklade 21C s 15 mg stearátu hlinitého Witco Aluminum Stearate EA. Polymerizácia prebiehala počas 50 minút, pričom sa potom reaktor odvetrával a prehliadol. Na miešadle, termočlánku a na stenách reaktora sa našiel veľmi malý nános polyméru. Výťažok polyméru predstavoval 139 g a mal hustotu 0,9282 g/cm³.

Podľa jedného z uskutočnení podľa vynálezu je vynález zameraný na kontinuálny proces polymerizácie etylénu a aspoň jedného alfa-olefinu obsahujúceho 3 až 20 atómov uhlíka v prítomnosti polymerizačného katalyzátora obsahujúceho bežný chrómový katalyzátor a karboxylátovú kovovú soľ na výrobu polymérneho produktu s hustotou nižšou ako 0,945 g/cm³ až asi 0,910 g/cm³, výhodnejšie nižšou ako 0,940 g/cm³, výhodnejšie nižšou ako 0,93 g/cm³, ešte výhodnejšie nižšou ako 0,928 g/cm³, a najvýhodnejšie nižšou ako 0,92 g/cm³. Vo výhodnom uskutočnení je týmto kontinuálnym procesom proces vykonaný v plynnej fáze pracujúci pri tlaku od 1379 kPa (200 psig) do asi 2759

kPa (400 psig) a pri teplote nad 60 °C, výhodne 70 °C do asi 120 °C, pričom proces v plynnej fáze sa výhodne rovnako vykonáva v kondenzačnom režime, pri ktorom sa zavádza kvapalina a plyn do reaktora s fluidným lôžkom s fluidizačným médiom, pričom úroveň skondenzovaných látok je väčšia ako 8 % hmotnostných, výhodne vyššia ako 10 % hmotnostných a najvýhodnejšie vyššia ako 12 % hmotnostných až do 50 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť fluidizačného média vstupujúceho do reaktoru. Ďalšie podrobnosti procesu s kondenzačným režimom je možné nájsť v patentoch Spojených štátov amerických č. 5 342 749 a 5 436 304, ktoré sú tu obidva svojim celým obsahom zaradené ako odkazové materiály.

I keď bol predmetný vynález opísaný a ilustrovaný s použitím jednotlivých konkrétnych uskutočnení, pre odborníkov pracujúcich v danom odbore je zrejmé, že v rámci vynálezu je možné vykonať rôzne obmeny, ktoré tu nie sú nevyhnutne uvedené. Napríklad sa predpokladá, že karboxylátová kovová soľ sa môže pridávať do reaktora okrem variantu, keď bola táto soľ uvedená do styku s katalytickým systémom podľa vynálezu. Rovnako sa usudzuje, že postup podľa vynálezu sa môže použiť pre polymerizačný proces s reaktormi v sérii. Napríklad katalytický systém metalocénového typu s objemným ligandom bez karboxylátovej kovovej soli je možné použiť v jednom reaktore a nanosený katalytický systém metalocénového typu s objemným ligandom s mostíkovou väzbou, ktorý bol uvedený do styku s karboxylátovou kovovou soľou, sa môže použiť v ďalšom reaktore a naopak. Ďalej sa usudzuje, že zložky karboxylátovej kovovej soli, karboxylová kyselina a soľ kovu, napríklad hydroxylúčenina kovu, sa môžu pridávať do reaktora alebo do polymerizačného katalyzátora na získanie karboxylátovej kovovej soli *in situ* v reaktore alebo s katalyzátorom. Rovnako sa predpokladá, že karboxylátová kovová soľ môže byť oddelene nanosená na inom nosičovom materiáli ako polymerizačný katalyzátor, výhodne ako nanosený polymerizačný katalyzátor. Z tohto dôvodu sa pre určenie skutočného rozsahu vynálezu musí vychádzať len z pripojených nárokov.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalytická kompozícia, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje v kombinácii polymerizačný katalyzátor a karboxylátovú kovovú soľ.

2. Katalytická kompozícia podľa nároku 1, **vyznačujúca sa tým**, že polymerizačný katalyzátor obsahuje katalytickú zlúčeninu bežného typu na báze prechodného kovu.

3. Katalytická kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že karboxylátová kovová soľ má všeobecný vzorec:



v ktorom:

M je kov z periodickej tabuľky prvkov;

Q je halogén alebo hydroxyskupina, alkylová skupina, alkoxykupina, aryloxykupina, siloxykupina, silánová alebo sulfonátová skupina;

R je hydrokarbylová skupina obsahujúca 2 až 100 atómov uhlíka;

x je celé číslo od 0 do 3;

y je celé číslo od 1 do 4

a súčet $x + y$ sa rovná mocenstvu kovu M;

pričom výhodne je M kov zvolený zo skupín 1 až 7 a zo skupín 13 až 16, Q je halogén alebo hydroxyskupina a R je hydrokarbylová skupina obsahujúca 4 až 24 atómov uhlíka; a ešte výhodnejšie je y buď 1 alebo 2, M je kov zo skupiny 2 alebo 13, Q je hydroxyskupina a R je hydrokarbylová skupina obsahujúca viac ako 12 atómov uhlíka.

3. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že karboxylátová kovová soľ má teplotu tavenia v rozpätí od 100 °C do 200 °C.

4. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich

nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že karboxylátovou kovovou soľou je stearátová zlúčenina, výhodne je stearátová zlúčenina vybraná zo súboru zahrňujúceho monostearát hlinitý, distearát hlinitý, tristearát hlinitý a ich kombinácie.

5. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že polymerizačným katalyzátorom je nanosený polymerizačný katalyzátor obsahujúci nosičovú látku, výhodne anorganickú alebo organickú nosičovú látku, výhodnejšie anorganickú nosičovú látku a najvýhodnejšie anorganický oxid.

6. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že polymerizačným katalyzátorom je nanosený polymerizačný katalyzátor obsahujúci nosičovú látku, výhodne anorganickú alebo organickú nosičovú látku, ešte výhodnejšie anorganickú nosičovú látku a najvýhodnejšie anorganický oxid.

7. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že polymerizačný katalyzátor ďalej obsahuje nosičovú látku, výhodne anorganický oxid, a katalytickú zlúčeninu na báze kovového chrómu bežného typu.

8. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že polymerizačný katalyzátor je reprezentovaný všeobecným vzorcom :



v ktorom:

M je kov zo skupín IIIB až VIII, výhodne zo skupiny IVB, výhodnejšie titán alebo chróm;

R je halogén alebo hydrokarbyloxyskupina; a

x je mocenstvo kovu M.

9. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že hmotnostné percento karboxylátovej kovovej soli vzťahnuté na celkovú hmotnosť polymerizačného katalyzátora je v rozpätí

od 0,1 % hmotnostného do 500 % hmotnostných, výhodne od 1 % hmotnostného do 50 % hmotnostných, a výhodnejšie od viac ako 1 % hmotnostného, najmä viac ako 2 % hmotnostných do menej ako 25 % hmotnostných.

10. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že je získateľná spôsobom, ktorý zahrňuje

(a) vytvorenie polymerizačného katalyzátora; a

(b) pridanie aspoň jednej karboxylátovej kovovej soli.

11. Katalytická kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúca sa tým**, že je získateľná spôsobom, ktorý zahrňuje uvedenie suchého a sypkého polymerizačného katalyzátora do styku s karboxylátovou kovovou soľou v pevnom stave.

12. Spôsob výroby katalytickej kompozície podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov 1 až 9, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje miešanie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli.

13. Spôsob podľa nároku 12, **vyznačujúci sa tým**, že čas miešania sa pohybuje v rozpätí od 1 minúty do 12 hodín.

14. Spôsob podľa nároku 12 alebo 13, **vyznačujúci sa tým**, že čas miešania je v rozpätí od 10 minút do 10 hodín, výhodne od 30 minút do 8 hodín.

15. Kontinuálny spôsob polymerizácie, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje dodávanie katalytickej kompozície podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho nároku a olefinového monoméru alebo monomérov do reaktora na výrobu polymérneho produktu.

16. Kontinuálny spôsob polymerizácie olefinu alebo olefinov v reaktore v prítomnosti katalytickej kompozície podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov 1 až 11, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje kontaktovanie polymerizačného katalyzátora pred jeho zavedením do reaktora s karboxylátovou kovovou soľou.

17. Kontinuálny spôsob polymerizácie olefinu alebo olefinov v plynnej fáze alebo suspenzii v reaktore v prítomnosti katalytickej kompozície podľa nároku 16, **vyznačujúci sa tým**, že táto katalytická kompozícia obsahuje prinajmenšom jeden polymerizačný katalyzátor a prinajmenšom jednu karboxylátovú kovovú soľ.

18. Kontinuálny spôsob polymerizácie olefinového monoméru alebo monomérov vykonávaný v reaktore za polymerizačných podmienok, **vyznačujúci sa tým**, že tento postup zahrňuje kroky:

(a) zavedenia olefinového monoméru alebo monomérov do reaktora;

(b) zavedenia

(i) polymerizačného katalyzátora; a

(ii) karboxylátovej kovovej soli; a

(c) odoberania polymérneho produktu z reaktora.

19. Spôsob podľa nároku 18, **vyznačujúci sa tým**, že sa vykonáva v suspenzii.

20. Spôsob podľa nároku 18, **vyznačujúci sa tým**, že sa vykonáva v plynnej fáze.

21. Kontinuálny spôsob polymerizácie monoméru alebo monomérov v plynnej fáze v reaktore, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený spôsob zahrňuje tieto kroky:

(a) zavedenie recyklovaného prúdu do reaktora, kde tento recyklovaný prúd obsahuje jeden monomér alebo viac monomérov;

(b) zavedenie polymerizačného katalyzátora a karboxylátovej kovovej soli do reaktora;

(c) odťahovanie recyklovaného prúdu z reaktora;

(d) ochladzovanie recyklovaného prúdu;

(e) opätovné zavádzanie recyklovaného prúdu do reaktora;

(f) zavádzanie dodatočného monoméru alebo monomérov do reaktora na náhradu spolymerizovaného monoméru alebo monomérov;

(g) odoberanie polymérneho produktu z reaktora.

22. Kontinuálny spôsob polymerizácie etylénu a jedného alebo viacerých alfa-olefínov obsahujúcich 4 alebo viac atómov uhlíka, **vyznačujúci sa tým**, že sa vykonáva v plynnej fáze za tlaku v rozpätí od asi 1379 kPa (200 psig) do asi 2759 kPa (400 psig) pri polymerizačnej teplote v rozpätí od asi 70 °C do asi 110 °C s výkonnosťou procesu vyššou ako 4540 kg (10 000 libier) polymérneho produktu za hodinu a s produktivitou polymerizačného katalyzátora vyššou ako 1500 g polymérneho produktu na gram polymerizačného katalyzátora, pričom tento postup prebieha v prítomnosti karboxylátovej kovovej soli.

23. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 22, **vyznačujúci sa tým**, že karboxylátová kovová soľ má všeobecný vzorec:



v ktorom:

M je kov z periodickej tabuľky prvkov;

Q je halogén alebo hydroxyskupina, alkylová skupina, alkoxyskupina, aryloxyskupina, siloxyskupina, silánová alebo sulfonátová skupina;

R je hydrokarbylová skupina obsahujúca 2 až 100 atómov uhlíka;

x je celé číslo od 0 do 3;

y je celé číslo od 1 do 4

a súčet $x + y$ sa rovná mocenstvu kovu M;

pričom výhodne je M kov zvolený zo skupín 1 až 7 a zo skupín 13 až 16, Q je halogén alebo hydroxyskupina a R je hydrokarbylová skupina obsahujúca 4 až 24 atómov uhlíka; a ešte výhodnejšie je y buď 1 alebo 2, M je kov zo skupiny 2 alebo 13, Q je hydroxyskupina a R je hydrokarbylová skupina obsahujúca viac ako 12 atómov uhlíka.

24. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 23, **vyznačujúci sa tým**,

že karboxylátová kovová soľ má teplotu tavenia od 100 °C do 200 °C.

25. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 24, **vyznačujúci sa tým**, že karboxylátová kovová soľ je stearátová zlúčenina, výhodne je táto stearátová zlúčenina zvolená zo skupiny zahrňujúcej monostearát hlinitý, distearát hlinitý a tristearát hlinitý a ich kombinácie.

26. Spôsob podľa niektorého z nárokov 28 až 25, **vyznačujúci sa tým**, že polymerizačný katalyzátor obsahuje katalytickú zlúčeninu na báze prechodného kovu bežného typu.

27. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 26, **vyznačujúci sa tým**, že polymerizačný katalyzátor obsahuje nosičový materiál, výhodne anorganický nosičový materiál, a zlúčeninu prechodného kovu bežného typu, výhodne zlúčeninu kovového chrómu bežného typu.

28. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 27, **vyznačujúci sa tým**, že polymerizačný katalyzátor je reprezentovaný všeobecným vzorcom:



v ktorom:

M je kov zo skupín IIIB až VIII, výhodne zo skupiny IVB, výhodnejšie titán alebo chróm;

R je halogén alebo hydrokarbyloxyskupina; a

x je mocenstvo kovu M.

29. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 28, **vyznačujúci sa tým**, že hmotnostné percento karboxylátovej kovovej soli vzťahnuté na celkovú hmotnosť polymerizačného katalyzátora je v rozpätí od 0,1 % hmotnostného do 500 % hmotnostných, výhodne od 1 % hmotnostného do 50 % hmotnostných, a najvýhodnejšie od viac ako 1 % hmotnostného, najmä viac ako 2 % hmotnostných do menej ako 25 % hmotnostných.

30. Spôsob podľa nároku 27, **vyznačujúci sa tým**, že sa vyrobí polymérny produkt s hustotou vyššou ako 0,910 g/cm³ až 0,945 g/cm³.

31. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 29, **vyznačujúci sa tým**, že vyrobený polymérny produkt má hustotu vyššiu ako $0,920 \text{ g/cm}^3$, I_{21}/I_2 vyšší ako 30, výhodne má vyrobený polymérny produkt hustotu vyššiu ako $0,925 \text{ g/cm}^3$ a index toku taveniny 1 dkg/minúta.

32. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 31, **vyznačujúci sa tým**, že karboxylátová kovová soľ sa zavádza do procesu kontinuálne alebo prerušovane.

33. Spôsob podľa nároku 22, **vyznačujúci sa tým**, že výrobná kapacita je vyššia ako 11 340 kg/hodinu (25 000 libier za hodinu) polymérneho produktu.

34. Spôsob podľa niektorého z nárokov 18 až 33, **vyznačujúci sa tým**, že karboxylátová kovová soľ sa kontaktuje s polymerizačným katalyzátorom pred svojim zavedením do reaktora.

35. Spôsob polymerizácie na výrobu prvého polymérneho produktu na báze etylénu s hustotou vyššou ako $0,87 \text{ g/cm}^3$ a s indexom toku taveniny vyšším ako 1 dkg/minúta v prítomnosti prvej katalytickej kompozície obsahujúcej prvý polymerizačný katalyzátor, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje krok prechodu na druhý katalyzátor na výrobu druhého polymérneho produktu na báze etylénu s hustotou vyššou ako $0,920 \text{ g/cm}^3$ a s indexom toku taveniny nižším ako, alebo rovným 1 dkg/minúta, kde táto druhá katalytická kompozícia obsahuje druhý polymerizačný katalyzátor a karboxylátovú kovovú soľ.

36. Spôsob polymerizácie jedného alebo viacerých olefinov, kde aspoň jeden z nich je etylén, v prítomnosti prvej katalytickej kompozície na výrobu prvého polymérneho produktu, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje kroky:

(a) zavedenie prvej katalytickej kompozície obsahujúcej prvý polymerizačný katalyzátor a karboxylátovú kovovú soľ do reaktora, kde táto prvá katalytická kompozícia je použitá pri nábehu procesu po stabilizácii procesu;

(b) prerušenie zavádzania prvej katalytickej kompozície; a

(c) zavedenie druhého polymerizačného katalyzátora v podstate bez

karboxylátovej kovovej soli do reaktora na výrobu druhého polymérneho produktu.

37. Spôsob podľa niektorého z nárokov 35 až 36, **vyznačujúci sa tým**, že druhý polymerizačný katalyzátor je rovnaký ako prvý polymerizačný katalyzátor.

38. Spôsob podľa niektorého z nárokov 35 až 37, **vyznačujúci sa tým**, že prvý a druhý polymérny produkt majú rovnakú alebo podobnú hustotu.

39. Spôsob podľa niektorého z nárokov 35 až 38, **vyznačujúci sa tým**, že prvý polymérny produkt má hustotu vyššiu ako $0,910 \text{ g/cm}^3$ a index toku taveniny vyšší ako 1,5 dkg/minúta a druhý polymérny produkt má hustotu vyššiu ako $0,920 \text{ g/cm}^3$ a index toku taveniny nižší ako 0,75 dkg/minúta.

40. Spôsob podľa niektorého z nárokov 35 až 39, **vyznačujúci sa tým**, že prvý polymerizačný katalyzátor je vybraný zo skupiny zahrňujúcej katalyzátory na báze prechodného kovu bežného typu, katalyzátory na báze kovového chrómu bežného typu a katalyzátory metalocénového typu s objemným ligandom, a druhý polymerizačný katalyzátor je výhodne katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom a podľa ešte výhodnejšieho uskutočnenia katalytická zlúčenina metalocénového typu s objemným ligandom s mostíkovou väzbou a nosičový materiál.

41. Použitie karboxylátovej kovovej soli v spojení s polymerizačným katalyzátorom, výhodne s naneseným polymerizačným katalyzátorom, na zníženie zanášania a/alebo vzniku plátov alebo vrstiev pri uskutočňovaní polymerizačného postupu v plynnej fáze alebo polymerizačného procesu v suspenzii, výhodne pri vykonávaní kontinuálneho polymerizačného postupu v plynnej fáze.