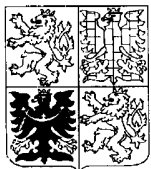


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 29.11.1999

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 17.12.1998 09.09.1999
09.09.1999

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/215432 1999/392421
1999/392417

(33) Země priority: US US US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 13.06.2001
(Věstník č. 6/2001)

(86) PCT číslo: PCT/US99/28185

(87) PCT číslo zveřejnění: WO00/35967

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 401

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 10/00

C 08 F 2/38

C 08 F 2/42

(71) Přihlašovatel:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC, Houston, TX,
US;

(72) Původce:

Wenzel Timothy T., Charleston, WV, US;
Schreck David James, Cross Lanes, WV, US;
Peterson Thomas H., Charleston, WV, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Modifikátory katalyzátorů a jejich použití při
polymeraci olefinů**

(57) Anotace:

Katalytická kompozice obsahuje polymerační katalyzátor a pevnou sloučeninu, která při určité teplotě podléhá fázové přeměně, která deaktivuje katalytickou kompozici. Popisuje se použití přinejmenším jedné pevné sloučeniny, která jestliže je použita s polymerizačním katalyzátorem při polymeračním procesu mění se fázovou přeměnou na kapalinu způsobující v podstatě nebo úplné inaktivování polymerizačního katalyzátoru.

130 00 PRAHA 2, Háskova 2

Modifikátory katalyzátorů a jejich použití při polymeraci olefinů.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zlepšení provádění (provozní schopnosti) procesu polymerace olefinů. Zejména se vynález týká způsobu kontrolování kinetiky katalyzátoru pro polymeraci olefinů.

Dosavadní stav techniky

Pokroky v polymeraci a katalýze mají za výsledek možnost výroby četných nových polymerů se zlepšenými fyzikálními a chemickými vlastnostmi použitelnými v nejrozličnějších výrobcích a aplikacích. S vývojem nových katalyzátorů se rozšířily možnosti volby typu polymerace (polymerace v roztoku, polymerace v suspenzi, polymerace prováděná za vysokého tlaku nebo v plynové fázi) pro výrobu konkrétního polymeru. Také pokroky v polymerační technice poskytují účinnější, vysoce produktivní a ekonomicky zlepšené procesy.

Zvláště ilustrativní, pokud jde o tyto pokroky, je vývoj technologie katalytických systémů využívajících objemné (velké) ligandy metallocenového typu. Bez ohledu na tyto technické pokroky v průmyslu výroby polyolefinů však dosud existují společné problémy, jakož i nové požadavky spojené s prováděním tohoto procesu. Například, tendence vyskytující se v procesu prováděném v plyné fázi nebo v suspenzi, a sice náklonnost k usazování a/nebo nalepování (jinak tvorba usazenin, nánosů nebo plátů neboli šítů)

zůstává úkolem který je nutno vyřešit při použití jakýchkoliv polymeračních katalyzátorů.

Například, při provádění kontinuálního procesu v suspenzi může tvorba nánosů (usazenin) na stěnách reaktoru, které mají funkci teplosměnné plochy, mít za následek četné provozní problémy. Špatný přestup tepla při polymeraci může mít za následek nalepování částic na stěny reaktoru. Polymerace těchto částic polymeru může pokračovat na stěnách a může mít za následek předčasné přerušení provozu reaktoru. Také je třeba uvést, že v závislosti na podmínkách v reaktoru, část polymeru se může rozpouštět v reakčním rozpouštědle a znovu se ukládat například na kovových teplosměnných plochách.

Při provádění typického kontinuálního procesu v plynné fázi se z různých důvodů používá systému recyklu včetně odvádění tepla uvolňujícího se při procesu polymerace. Usazování, nalepování (nánosy a tvorba plátů neboli šítů) a/nebo vytváření statické elektřiny při provádění kontinuálního procesu v plynné fázi může vést k neefektivnímu provozu různých reaktorových systémů. Narušuje například funkci chladicího mechanismu systému recyklu, teplotních čidel použitých pro řízení procesu, a rozdělovací desky, což může vést k předčasnému přerušení provozu reaktoru.

Popis a řešení různých provozních problémů procesu bylo již mnohými odborníky pracujícími v daném oboru proveden, resp. řešení navrženo. Například v patentech Spojených států amerických č. 4 792 592, 4 803 251, 4 855 370 a 5 391 657 se popisují techniky pro omezení vytváření statické elektřiny při polymeračním procesu

zaváděním například vody, alkoholů, ketonů a/nebo anorganických aditiv do procesu; v patentu EP-B 0 634 421 se diskutuje zavádění vody, alkoholu a ketonů přímo do polymeračního procesu pro omezení usazování a nánosů, v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 97/14721, zveřejněná 24.4.1997, se diskutuje potlačení výskytu jemných částic, které mohou zapříčinit slepování a tvorbu plátů (neboli šítů), přidáním inertního uhlovodíku do reaktoru; v patentu Spojených států amerických č. 5 627 243 se diskutuje nový typ rozdělovací desky pro použití ve fluidním loži reaktoru v plynné fázi; v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 96/08520 se popisuje možnost vynechání zavádění zachycovací látky do reaktoru; v patentu Spojených států amerických č. 5 461 123 se popisuje použití zvukových vln pro omezení tvorba nánosů a plátů (šítů); v patentu Spojených států amerických č. 5 066 736 a v evropském patentu EP-A 0 549 252 se popisuje metoda zavádění retardéru aktivity do reaktoru pro omezení vzniku aglomerátů; v patentu Spojených států amerických č. 5 610 244 se popisuje nastříkávání výchozího monomeru přímo do reaktoru nad ložem pro zamezení tvorby nánosů a pro zlepšení kvality polymeru; v patentu Spojených států amerických č. 5 126 414 se diskutuje zavedení oligomerního čistícího systému pro omezení tvorby nánosů na rozdělovací desce a pro získání polymerů bez gelů; evropský patent EP-A 0 453 116, zveřejněný 23.10.1991, diskutuje zavádění antistatických činidel do reaktoru pro snížení množství plátů (šítů) a aglomerátů; v patentu Spojených států amerických č. 4 012 574 se diskutuje přidávání povrchově aktivní sloučeniny, ze skupiny perfluoruhlovodíkových sloučenin, do reaktoru pro omezení tvorba nánosů; v patentu Spojených států amerických č. 5 026 795 se diskutuje přidávání

25.02.01

antistatického činidla s kapalným nosičem do polymerační zóny v reaktoru; v patentu Spojených států amerických č. 5 410 002 se popisuje použití konvenčního Ziegler-Natta katalytického systému titan/hořčík na nosiči, kde se antistatická činidla přidávají přímo do reaktoru pro snížení tvorby nánosů; v patentech Spojených států amerických č. 5 034 480 a 5 034 481 se používá reakční produkt konvenčního Ziegler-Natta titanového katalyzátoru s antistatickým činidlem pro výrobu ethylenového polymeru s velmi vysokou molekulovou hmotností; v patentu Spojených států amerických č. S 3 082 198 se popisuje metoda zavádění podílu karboxylové kyseliny v závislosti na množství vody v procesu pro polymeraci ethylenu za použití organokovových katalyzátorů titan/hliník v uhlovodíkovém kapalném médiu; a v patentu Spojených států amerických č. 3 919 185 se popisuje metoda polymerace prováděná v suspenzi za použití nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla používající konvenční katalyzátor typu Ziegler-Natta nebo typu Phillips a vícemocné kovové soli organické kyseliny.

Existují různé známé metody zlepšení provozuschopnosti, zahrnující povlékání polymeračního zařízení, například úpravou stěn reaktoru sloučeninami chromu, jak je popsáno v patentech Spojených států amerických č. 4 532 311 a 4 876 320; zaváděním různých činidel do procesu, jak je například uvedeno v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 97/46599 zveřejněné 11.12.1997, ve kterém se popisuje zavádění rozpustného ne-naneseného katalytického systému metallocenového typu do chudé zpomalovací zóny (se sníženou rychlostí) polymeračního reaktoru, a vstřikování antiusazovacích či antistatických činidel do reaktoru; dále metody týkající se kontrolování rychlosti polymerace, zejména na počátku procesu a metody

zaměřené na úpravy konstrukce reaktoru.

Další jiné přístupy k řešení těchto problémů jsou zaměřeny na zlepšení provozuschopnosti modifikováním katalytických systémů prostřednictvím různých způsobů přípravy katalytických systémů. Například je možno mezi metody známé z dosavadního stavu techniky v tomto oboru zahrnout kombinování složek katalytických systémů ve specifickém pořadí; úpravy poměru různých složek katalytického systému; úpravy doby styku a/nebo teploty při kombinování složek katalytického systému; nebo jednoduše přidání různých sloučenin ke katalytickému systému. Tyto techniky nebo jejich kombinace jsou diskutovány v publikacích podle dosavadního stavu techniky v tomto oboru. Zvláště jsou známé v tomto oboru postupy přípravy a způsoby výroby katalytických systémů s objemným (velkým) ligandem metalocenového typu, zvláště katalytických systémů s objemným ligandem metalocenového typu na nosiči, se sníženým sklonem k usazování a zlepšenou provozuschopností. Jako ilustrativní příklady dokumentů, zaměřených na tuto problematiku je možno uvést: publikovanou mezinárodní patentovou přihlášku WO 96/11961, zveřejněnou 26.4.1996, ve které se popisuje jako složku katalytického systému na nosiči antistatické činidlo pro omezení tvorby nánosů a plátů (šítů) a nalepování při polymeračním procesu prováděném v plynové fázi, v suspenzi nebo kapalně fázi; patent Spojených států amerických č. 5 283 218, který je zaměřen na předpolymeraci metalocenového katalyzátoru, patenty Spojených států amerických č. 5 332 706 a 5 473 028, které se zabývají technikou vytváření katalyzátoru zárodečnou impregnací; patenty Spojených států amerických č. 5 427 991 a 5 643 847 popisující chemickou vazbu nekoordinačních iontových aktivátorů na nosič; patent

Spojených států amerických č. 5 492 975, který je zaměřen na katalytické systémy metalocenového typu vázané na polymer; patent Spojených států amerických č. 5 661 095, ve kterém se popisuje nanesení katalyzátoru metalocenového typu na kopolymeru olefinu a nenasyceného silanu; publikovanou mezinárodní patentovou přihláškou PCT WO 97/06186, zveřejněnou 20.2.1997, ve které se popisuje odstraňování anorganických a organických nečistot po vytvoření katalyzátoru metalocenového typu samotného; publikovanou mezinárodní patentovou přihláškou PCT WO 97/15602, zveřejněnou 1.5.1997, ve které se popisují kovové komplexy které jsou snadno nanositelné na nosičový materiál; publikovanou mezinárodní patentovou přihláškou PCT WO 97/27224, zveřejněnou 31.7.1997, která je zaměřena na vytvoření sloučeniny přechodného kovu na nosiči v přítomnosti nenasycené organické sloučeniny mající alespoň jednu koncovou dvojnou vazbu; a EP-A2 811 638, ve kterém se popisuje použití metalocenového katalyzátoru a aktivačního kokatalyzátoru v polymeračním procesu v přítomnosti antistatického činidla obsahujícího dusík.

V patentech Spojených států amerických č. 4 942 147 a 5 362 823 se popisuje přidání inhibitoru autoakcelerace pro zabránění tvorbě nánosů a plátů (šítů).

Ačkoliv všechna tato možná řešení mohou poněkud omezit úroveň tvorby nánosů nebo plátů (šítů) v procesu, některá z nich jsou drahá a/nebo neomezují tuto tvorbu nánosů nebo plátů na úroveň dostatečnou pro úspěšné vedení kontinuálního procesu, zejména procesu prováděného v komerčním měřítku.

Bylo by tedy vhodné vyvinout polymerační proces schopný kontinuálního provozu při zlepšeném fungování

reaktoru, poskytující zároveň polymery o lepších vlastnostech. Bylo by také velmi přínosné mít k dispozici kontinuálně prováděný polymerační proces se stabilnější produktivitou katalyzátoru, sníženým sklonem k tvorbě nánosů (usazenin)/tvorbě plátů (šítů) a s prodlouženou dobou provozu.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje způsob výroby nové katalyzátorové kompozice o lepších vlastnostech, kompozici katalyzátoru jako takovou a její použití v polymeračním procesu. Rovněž se předmětný vynález týká použití v podstatě pevné látky, ve výhodném provedení pevné sloučeniny, která v přítomnosti polymerizačního katalyzátoru při specifické teplotě použité během provádění polymeračního procesu podléhá fázové přeměně, přičemž tato pevná sloučenina přechází na kapalinu nebo plyn, ve výhodném provedení na kapalinu, a tato kapalina nebo plyn ovlivňuje polymerizační katalyzátor tak, že se stane v podstatě inaktivní, ve výhodném provedení zcela inaktivní, při polymerizaci olefinu nebo olefinů. Výhodnou sloučeninou je polární sloučenina, která má nízkou těkavost, ve výhodném provedení acidická sloučenina, zejména Bronstedovy kyseliny.

Postup podle vynálezu zahrnuje stupeň kombinování, kontaktování, smíchání a/nebo promíchání libovolného katalytického systému, ve výhodném provedení naneseného katalytického systému se sloučeninou, ve výhodném provedení s acidickou sloučeninou, takovým způsobem, že tato sloučenina, ve výhodném provedení acidická sloučenina, při specifické teplotě změní svůj fyzikální stav z pevné formy na kapalnou formu, přičemž tato kapalná forma deaktivuje

katalytický systém. Podle nejvýhodnějšího provedení tato acidická sloučenina změní svůj stav na kapalnou formu při teplotě ležící nad polymerizační teplotou nebo nad teplotou v reaktoru. Podle jednoho z provedení podle vynálezu tento katalytický systém obsahuje katalytickou sloučeninu běžného typu na bázi přechodného kovu. Podle nejvýhodnějšího provedení tento katalytický systém obsahuje sloučeninu s objemným (velkým) ligandem metalocenového typu. Kombinované použití katalyzátoru pro polymeraci olefinů a uvedené sloučeniny, ve výhodném provedení acidické sloučeniny, je výhodné při mnoha procesech polymerizace olefinů. Ve výhodném provedení se jedná o polymerizační procesy prováděné v plynové fázi nebo v suspenzi, nejvýhodněji se jedná o polymerizační procesy prováděné v plynové fázi.

Podle dalšího provedení se vynález týká způsobu polymerace olefinu nebo olefinů v přítomnosti polymerizačního katalyzátoru a sloučeniny, ve výhodném provedení acidické sloučeniny, v reaktoru při takové provozní teplotě, při které tato sloučenina, ve výhodném provedení acidická sloučenina, změní svoji formu z pevné sloučeniny na kapalnou sloučeninu, přičemž tato teplota leží nad provozní teplotou snižující účinnost polymeračního katalyzátoru polymerizovat olefin nebo olefiny. Podle nejvýhodnějšího provedení tato kapalná sloučenina způsobuje inaktivování polymerizačního katalyzátoru.

Podle ještě dalšího výhodného provedení je předmětný vynález zaměřen na způsob polymerizace olefinu nebo olefinů v přítomnosti polymerizačního katalyzátoru v reaktoru za polymerizačních podmínek, přičemž tento postup zahrnuje stupně zavádění pevné sloučeniny, ve výhodném provedení

acidické sloučeniny, do procesu, přičemž tato pevná sloučenina, ve výhodném provedení pevná acidická sloučenina, přejde na v podstatě kapalnou sloučeninu, ve výhodném provedení na kapalnou acidickou sloučeninu, která snižuje účinnost polymerizačního katalyzátoru polymerizovat olefin nebo olefiny.

Vynález se týká způsobu výroby katalytické kompozice a katalytické kompozice jako takové. Předmětný vynález se rovněž týká polymerizačního postupu, který má lepší provozuschopnost za použití uvedené katalytické kompozice. Aniž by se podstata předmětného vynálezu omezovala na nějaká teoretická zdůvodnění předpokládá se, že jedna z možných příčin zhoršení provozuschopnosti, zejména tvorba nánosů a plátů (šítů) a/nebo usazenin, je výsledkem tendence katalyzátoru pokračovat v polymerizaci po jeho počáteční aktivaci. Podle předmětného vynálezu bylo zcela neočekávatelně zjištěno, že při použití pevné sloučeniny, ve výhodném provedení pevné acidické sloučeniny, která podléhá fázově změně na v podstatě kapalnou formu, ve výhodném provedení na zcela kapalnou formu, v kombinaci s polymerizačním katalyzátorem dochází k vytvoření podmínek ke kontrolování tendence katalyzátoru k pokračování účinné polymerace olefinu nebo olefinů. Podle předmětného vynálezu bylo rovněž zjištěno, že tato fázová přeměna je kontrolovatelná výběrem použité sloučeniny. Podle nejvýhodnějšího provedení je teplota, při které nastává fázová přeměna, kontrolována změnou acidické sloučeniny. Předmětný vynález je použitelný pro všechny druhy polymerizačních procesů, zejména pro procesy prováděné v suspenzi nebo v plynové fázi.

Všechny polymerační katalyzátory včetně katalyzátorů

28.02.01

běžného typu na bázi přechodných kovů a katalyzátorů s objemným (velkým) metallocenovým ligandem jsou vhodné pro použití při polymeračních procesech podle vynálezu. V dalším textu budou postupně probrány různé polymerační katalyzátory podle vynálezu, přičemž ovšem tímto není rozsah tohoto vynálezu nijak omezen.

Konvenčními katalyzátory na bázi přechodných kovů jsou tradiční Ziegler-Natta katalyzátory nebo katalyzátory Philipsova typu, v tomto oboru z dosavadního stavu techniky dobře známé. Příklady konvenčních katalyzátorů na bázi přechodných kovů diskutovány v patentech Spojených států amerických č. 4 115 639, 4 077 904, 4 482 687, 4 564 605, 4 721 763, 4 879 359 a 4 960 741, které je třeba zde svým celým obsahem zahrnout jako odkazové materiály. Mezi Konvenční katalytické sloučeniny s přechodnými kovy, které mohou být použity podle vynálezu, ke možno zahrnout sloučeniny přechodných kovů ze skupin 3 až 17, s výhodou ze skupiny 4 až 12, ještě výhodněji ze skupin 4 až 6 periodické tabulky prvků.

Tyto konvenční katalyzátory s přechodnými kovy mohou být reprezentovány obecným vzorcem



ve kterém:

M znamená kov ze skupiny 3 až 17, s výhodou ze skupiny 4 až 6, ještě výhodněji ze skupiny 4, nejvýhodněji titan;

R je halogen nebo hydrokarbyloxy skupina; a

x je valence kovu M.

Jako příklad těchto konvenčních katalyzátorů s přechodným kovem, ve kterých M znamená titan, je možno uvést

následující sloučenin, které ovšem rozsah možných použitelných sloučenin nijak neomezují TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ a $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$.

Konvenční katalytické sloučeniny s přechodnými kovy na bázi elektron-donorových komplexů hořčík/titan, které jsou použitelné podle vynálezu, jsou popsány například v patentu Spojených států amerických č. 4 302 565 a 4 302 566, které jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály. Zvláště výhodný je $\text{MgTiCl}_6(\text{ethylacetát})_4$ a jeho deriváty.

V patentu Velké Británie č. GB 2 105 355 a v patentu Spojených států amerických č. 5 317 036, které jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály, se popisují katalytické sloučeniny vanadu běžného konvenčního typu. Jako příklady těchto konvenčních katalytických sloučenin vanadu, čímž ovšem rozsah vynálezu není nijak omezen, je možno uvést trihalogenid, alkoxyhalogenidy a alkoxidy vanadylu jako například VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$, kde Bu znamená butylovou skupinu, a $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; tetrahalogenid vanadu a alkoxyhalogenidy vanadu jako například VCl_4 a $\text{VCl}_3(\text{OBu})$; acetylacetonáty a chloracetylacetonáty vanadu a vanadylu jako například $\text{V}(\text{AcAc})_3$ a $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$ kde (AcAc) je acetylacetonát. Výhodné konvenční katalytické sloučeniny vanadu jsou VOCl_3 , VCl_4 a $\text{VOCl}_2\text{O-R}$ kde R je uhlovodíkový zbytek, s výhodou alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, jako je například ethylová skupina, fenylová skupina, isopropylová skupina, butylová skupina, propylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, terciární butylová skupina, hexylová skupina, cyklohexylová skupina, naftylová skupina atd.,

a acetylacetonáty vanadu.

Do skupiny katalytické sloučeniny chromu běžného konvenčního typu, často nazývané katalyzátory Phillipsova typu, vhodné pro použití podle vynálezu, je možno zahrnout CrO_3 , chromocen, silylchroman, chromylchlorid (CrO_2Cl_2), chrom-2-ethylhexanoát, acetylacetonát chromu ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) a podobně. Příklady těchto látek jsou uvedeny v patentech Spojených států amerických č. 3 709 853, 3 709 954, 3 231 550, 3 242 099 a 4 077 904, které jsou zde svým celým obsahem všechny uvedeny jako odkazové materiály.

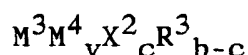
Další konvenční katalytické sloučeniny na bázi přechodného kovu a katalytické systémy vhodné pro použití podle vynálezu jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 4 124 532, 4 302 565, 4 302 566, 4 376 062, 4 379 758, 5 066 737, 5 763 723, 5 849 655, 5 852 144, 5 854 164 a 5 869 585 a v patentových přihláškách EP-A 416 815 a EP-A 420 436, které jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Mezi další katalyzátory je možno zahrnout kationtové katalyzátory jako například AlCl_3 , a jiné kobaltové, železné, niklové a paladiové katalyzátory běžně známé v tomto oboru. V tomto směru je možno uvést například patenty Spojených států amerických č. 3 487 112, 4 472 559, 4 182 814 a 4 689 437, které jsou zde všechny svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Tyto konvenční katalytické sloučeniny na bázi přechodných kovů, s výjimkou některých konvenčních katalytických sloučenin chromu, se aktivují jedním nebo více kokatalyzátory běžného konvenčního typu, popsanými v dalším

textu.

Tyto běžně známé kokatalytické sloučeniny pro výše uvedené katalytické sloučeniny na bázi přechodných kovů je možno znázornit obecným vzorcem :



ve kterém:

M^3 je kov ze skupiny 1 až 3 nebo 12 až 13 periodické tabulky prvků,

M^4 je kov skupiny 1 periodické tabulky prvků;

v je číslo od 0 do 1;

X^2 v každém jednotlivém případě znamená halogen;

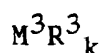
c je číslo od 0 do 3;

R^3 v každém jednotlivém případě je jednovazná uhlovodíková skupina nebo vodík;

b je číslo od 1 do 4; a

b minus c je alespoň 1.

Jiné běžně známé a používané organokovové kokatalytické sloučeniny pro výše uvedené konvenční katalyzátory na bázi přechodného kovu je možno znázornit obecným vzorcem:



ve kterém:

M^3 je kov ze skupiny IA, IIA, IIB nebo IIIA, jako například lithium, sodík, berylium, barium, bor, hliník, zinek, kadmium a galium;

k je 1, 2 nebo 3 podle mocenství M^3 , které závisí na konkrétní skupině, ke které M^3 patří; a

R^3 v každém jednotlivém případě může být jakýkoliv jednovazný zbytek včetně uhlovodíkových zbytků

a uhlovodíkových zbytků obsahujících prvek ze skupiny 13 až 16, jako například fluorid, hliník nebo kyslík nebo jejich kombinace.

Jako příklady těchto běžně známých a používaných konvenčních organokovových kokatalytických sloučenin použitelných v kombinaci s výše popsanými konvenčními katalytickými sloučeninami, přičemž ovšem tyto příklady rozsah použitelných sloučenin nijak neomezují, je možno uvést methyllithium, butyllithium, dihexylrtuť, butylmagnezium, diethylkadmium, benzyldraslík, diethylzinek, tri-n-butylaluminium, diisobutylethylbor, diethylkadmium, di-n-butylzinek a tri-n-amylbor, a zejména alkylaluminiové sloučeniny, jako například trihexylaluminium, triethylaluminium, trimethylaluminium a triisobutylaluminium. Mezi další běžně známé a používané konvenční kokatalytické sloučeniny je možno zahrnout mono-organohalogenidy a hydridy kovů ze skupiny 2, a mono- nebo di-organohalogenidy a hydridy kovů ze skupin 3 a 13. Jako příklady takovýchto kokatalytických sloučenin je možno uvést di-isobutylaluminiumbromid, isobutylbordichlorid, methylmagneziumchlorid, ethylberylliumchlorid, ethylkalciumbromid, di-isobutylaluminiumhydrid, methylkadmiumhydrid, diethylborhydrid, hexylberylliumhydrid, dipropylborhydrid, oktylmagneziumhydrid, butylzinekhydrid, dichlorborhydrid, dibromaluminiumhydrid a bromkadmiumhydrid, přičemž ovšem tímto výčtem není rozsah použitelných sloučenin nijak omezen. Konvenční organokovové kokatalytické sloučeniny jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky běžně známy, přičemž úplnější diskuzi těchto sloučenin je možno nalézt v patentech Spojených států amerických č. 3 221 002 a 5 093 415, které jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Obecně je možno uvést, že katalytické sloučeniny s objemným (velkým) ligandem metalocenového typu představují polosendvičové a plně sendvičové sloučeniny mající jeden nebo více velkých ligandů vázaných na alespoň jeden atom kovu. Typické sloučeniny s velkým ligandem metalocenového typu se obecně popisují jako sloučeniny obsahující jeden nebo více velkých ligandů a jednu nebo více odštěpitelných skupin vázaných na alespoň jeden atom kovu. Ve výhodném provedení je alespoň jeden velký ligand vázán η -vazbou k atomu kovu, nejvýhodněji η^5 -vazbou.

Velké ligandy zpravidla představují jeden nebo více otevřených, acyklických nebo kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů nebo jejich kombinace. Tyto objemné (velké) ligandy, s výhodou kruh nebo kruhy nebo kruhový systém nebo kruhové systémy, obvykle sestávají z atomů zvolených ze skupin 13 až 16 periodické tabulky prvků, s výhodou z atomů zvolených ze skupiny zahrnující uhlík, dusík, kyslík, křemík, síru, fosfor, germanium, bor a hliník a jejich kombinace. Nejvýhodněji je tvořen kruh nebo kruhy nebo kruhový systém nebo kruhové systémy z atomů uhlíku, jako jsou například cyklopentadienylové ligandy nebo ligandové struktury cyklopentadienylového typu, přičemž ovšem tímto není rozsah předmětného vynálezu nijak omezen, nebo se jedná o jiné obdobné funkční ligandové struktury, jako je například pentadienový ligand, cyklooktatetraendiylový ligand nebo imidový ligand. Atom kovu je s výhodou zvolen ze skupin 3 až 15 a ze skupiny lanthanidů nebo aktinidů periodické tabulky prvků. S výhodou je kovem přechodný kov ze skupin 4 až 12, ještě výhodněji kov ze skupin 4, 5 nebo 6, a nejvýhodněji přechodný kov ze skupiny 4.

Podle jednoho z provedení jsou katalytické sloučeniny s objemným (velkým) ligandem podle vynálezu představovány vzorcem:



ve kterém:

M je atom kovu z periodické tabulky prvků, přičemž se může jednat o kov ze skupiny 3 až 12 nebo ze skupiny lanthanidů nebo aktinidů periodické tabulky prvků, s výhodou je M přechodný kov ze skupiny 4, 5 nebo 6, ještě výhodněji je M přechodný kov ze skupiny 4, nejvýhodněji zirkonium, hafnium nebo titan. Objemné (velké) ligandy, L^A a L^B , jsou otevřené, acyklické nebo kondenzované kruhy nebo kruh nebo kruhové systémy nebo kruhový systém, jako například nesubstituované nebo substituované cyklopentadienylové ligandy nebo ligandy cyklopentadienylového typu nebo ligandy cyklopentadienylového typu substituované heteroatomem a/nebo obsahující heteroatom. Jako příklady těchto objemných (velkých) ligandů, které ovšem rozsah předmětného vynálezu nijak neomezují, je možno uvést cyklopentadienylové ligandy, cyklopentafenanthrenylové ligandy, indenylové ligandy, benzindenylové ligandy, fluorenylové ligandy, oktahydrofluorenylové ligandy, cyklooktatetraendiylové ligandy, azenylové ligandy, azulenové ligandy, pentalenové ligandy, fosfoyllové ligandy, pyrrolylové ligandy, pyrozolylové ligandy, karbazolylové ligandy, borabenzenové ligandy a podobně, včetně jejich hydrogenovaných forem, například tetrahydroindenylové ligandy. Podle jednoho z provedení podle vynálezu L^A a L^B mohou být ligandy jakékoliv struktury schopné vytvořit η -vazbu na M,

s výhodou η^3 -vazbu na M a nejvýhodněji η^5 -vazbu. Podle dalšího provedení převyšuje molekulová hmotnost (MW) L^A nebo L^B 60 a.m.u., s výhodou je větší než 65 a.m.u. Podle dalšího provedení, L^A a L^B mohou zahrnovat jeden nebo více heteroatomů, například dusík, křemík, bor, germanium, síru, kyslík a fosfor, a tak v kombinaci s atomy vytvořit otevřený, acyklický nebo s výhodou kondenzovaný kruh nebo kruhy nebo kruhový systém nebo kruhové systémy, například hetero-cyklopentadienylový postranní ligand. Mezi další objemné (velké) ligandy L^A a L^B je možno zařadit, aniž by to ovšem omezovalo rozsah předmětného vynálezu, objemné amidy, fosfidy, alkoxidy, aryloxy, imidy, karbolidy, borolidy, porfyriny, ftalokyaniny, korriny a jiné polyazomakrocykly. L^A a L^B mohou být, nezávisle na sobě, stejné nebo různé velké ligandy vázané na M. Podle jednoho z provedení podle vynálezu je ve vzorci (I) přítomen jenom L^A nebo L^B .

L^A a L^B mohou být, vzájemně na sobě nezávisle, nesubstituované nebo substituované kombinací substitučních skupin R. Jako příklad těchto substitučních skupin R, přičemž ovšem tyto příklady nijak neomezuji rozsah předmětného vynálezu, je možno uvést jeden nebo více zbytků zvolených ze skupiny zahrnující vodík, lineární nebo rozvětvené alkylové skupiny nebo alkenylové skupiny, alkinylové skupiny, cykloalkylové skupiny nebo arylové skupiny, acylové skupiny, aroylové skupiny, alkoxyskupiny, aryloxyskupiny, alkylthioskupiny, dialkylaminové skupiny, alkylkarbonylové skupiny, aryloxykarbonylové skupiny, karbamoylové skupiny, alkyl- nebo dialkyl-karbamoylové skupiny, acyloxyskupiny, acylaminové skupiny, aroylaminové skupiny, přímé, rozvětvené nebo cyklické alkylenové skupiny, nebo jejich kombinace. Podle výhodného provedení mají tyto substituční skupiny R až 50 jiných než vodíkových atomů,

s výhodou 1 až 30 atomů uhlíku, které mohou být také substituovány halogeny nebo heteroatomy nebo podobně. Jako příklady alkylových substituentů R, které ovšem rozsah předmětného vynálezu nijak neomezuje, je možno uvést methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, včetně všech jejich izomerů, například terciární butylovou skupinu, izopropylovou skupinu a podobně. Mezi další uhlovodíkové skupiny je možno zahrnout fluoromethylovou skupinu, fluorethylovou skupinu, difluorethylovou skupinu, jodpropylovou skupinu, bromhexylovou skupinu, chlorbenzylovou skupinu, a organometaloidní skupiny substituované karbylovou skupinou, například trimethylsilylová skupina, trimethylgermylová skupina, metyldiethylsilylová skupina a podobně; a organometaloidní skupiny substituované halogenkarbylovou skupinou, například tris(trifluoromethyl)-silylová skupina, methyl-bis(difluormethyl)silylová skupina, brommethyldimethylgermylová skupina a podobně; a disubstituované borové radikály, například dimethylbor; a disubstituované pnictogenní (tj. s prvky skupiny V) skupiny, například dimethylaminová skupina, dimethylfosfinová skupina, difenylaminová skupina, methylfenylfosfinová skupina, chalkogenové zbytky, včetně methoxyskupiny, ethoxyskupiny, propoxyskupiny, fenoxyskupiny, methylsulfidové a ethylsulfidové skupiny. Mezi ne-vodíkové (jiné než vodíkové substituenty) R je možno zařadit atomy uhlíku, křemíku, boru, hliníku, dusíku, fosforu, kyslíku, cínu, síry, germania a podobně, včetně olefinů, jako jsou na příklad olefinicky nenasycené substituenty obsahující vinylovou skupinou zakončené

ligandy, například but-3-enylová skupina, prop-2-enylová skupina, hex-5-enylová skupina a podobně, čímž ovšem není rozsah nijak omezen. Alespoň dvě skupiny R, s výhodou dvě sousední skupiny R, jsou spojeny za vzniku kruhové struktury tvořené 3 až 30 atomy zvolenými ze skupiny zahrnující uhlík, dusík, kyslík, fosfor, křemík, germanium, hliník, bor a jejich kombinace. Substituent R, například 1-butanylová skupina, může tvořit uhlíkovou sigma vazbu na kov M.

Ke kovu M mohou být vázány i jiné ligandy, například alespoň jedna odštěpitelná skupina Q. Pro účely této popisu předmětného vynálezu a patentových nároků se termínem "odštěpitelná skupina" rozumí jakýkoliv ligand, který může být odstraněn z katalytické sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu za vzniku katalytického kationtu s objemným ligandem metallocenového typu, schopného polymerovat jeden nebo více olefinů. Podle jednoho z provedení podle vynálezu představuje Q monoaniontový labilní ligand mající sigma-vazbu na M.

Jako příklad ligandů Q, které ovšem nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu, je možno uvést slabé zásady jako například aminy, fosfiny, etery, karboxyláty, dieny, uhlovodíkové zbytky obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, hydridy nebo halogeny a podobně nebo jejich kombinace. Podle dalšího provedení podle vynálezu tvoří dva nebo více ligandů Q část kondenzovaného kruhu nebo kruhového systému. Mezi další příklady ligandů Q je možno zahrnout výše uvedené substituenty R, přičemž je možno konkrétně uvést cyklobutylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, heptylovou skupinu, tolylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu, tetramethylenovou skupinu, pentamethylenovou skupinu,

methylenovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, fenoxyskupinu, bis(N-methylanilid)ovou skupinu, dimethylamidovou skupinu, dimethylfosfidovou skupinu a podobně. V závislosti na oxidačním stavu kovu je hodnota n nula nebo 1 nebo 2 tak, že výše uvedený vzorec (I) představuje katalytickou sloučeninu s neutrálním velkým ligandem metalocenového typu.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je možno mezi katalytické sloučeniny s objemným ligandem metalocenového typu zahrnout sloučeniny obecného vzorce (I), ve kterém L^A a L^B jsou navzájem spojeny můstkovými skupinami A, jejichž vzorec je



Tyto sloučeniny spojené můstkovými skupinami obecného vzorce (II) jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky známy jako můstkové katalytické sloučeniny s objemnými ligandy metalocenového typu. L^A , L^B , M, Q a n jsou definovány výše. Jako příklady můstkové skupiny A, které ovšem rozsah vynálezu nijak neomezuje, je možno uvést můstkové skupiny obsahující alespoň jeden atom ze skupiny 13 až 16, představující dvou vazný zbytek, jehož neomezuujícími příklady jsou uhlík, kyslík, dusík, křemík, bor, germanium a cín nebo jejich kombinace. Můstková skupina A ve výhodném provedení obsahuje atom uhlíku, křemíku nebo germania, podle nejvýhodnějšího provedení obsahuje alespoň jeden atom křemíku nebo alespoň jeden atom uhlíku. Můstková skupina A může také obsahovat substituent R uvedený výše, včetně halogenů. Jako příklady můstkových skupin A, které ovšem rozsah vynálezu nijak neomezuje, je možno uvést R'_2C , R'_2Si , $R'_2SiR'_2Si$, R'_2Ge , $R'P$, kde R' je nezávisle na místě

svého výskytu radikálová skupina, kterou je hydrid, hydrokarbylová skupina, substituovaná hydrokarbylová skupina, halogenkarbylová skupina, substituovaná halogenkarbylová skupina, hydrokarbylovou skupinou substituovaná organometaloidní skupina, halogenkarbylovou skupinou substituovaná organometaloidní skupina, disubstituovaný bor, disubstituovaný pnictogen (tj. prvek ze skupiny V), substituovaný chalkogen (tj. prvek ze skupiny VI) nebo dva nebo více R' mohou být spojeny ya vzniku kruhu nebo kruhového systému.

Podle jednoho z provedení předmětného vynálezu jsou katalytickými sloučeninami s objemným ligandem metallocenového typu takové sloučeniny, ve kterých substituenty R na velkých ligandech L^A a L^B v obecných vzorcích (I) a (II) jsou substituovány stejným počtem nebo různým počtem substituentů na každém z obou těchto objemných ligandů. Podle jiného provedení podle vynálezu jsou tyto objemné ligandy L^A a L^B v obecných vzorcích (I) a (II) různé.

Další katalytické sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu použitelné podle vynálezu mohou být sloučeniny popsané v patentech Spojených států 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, 5 723 398, 5 753 578, 5 854 363, 5 856 547, 5 858 903, 5 859 158 a 5 929 266, a v publikovaných mezinárodních patentových přihláškách PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/ 11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 a WO 99/14221, a v evropských patentových dokumentech EP-A 0 578 838, EP-A 0 638 595, EP-B 0 513 380, EP-A 0 816 372,

EP-A 0 839 834, EPB 632 819, EP-B 0 748 821
a EP-B 0 757 996, které jsou zde všechny svým celým obsahem
zařazeny jako odkazové materiály.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je možno mezi
katalytické sloučeniny s objemným ligandem metalocenového
typu použitelné podle vynálezu zahrnout můstkové sloučeniny
obsahující heteroatom s jedním objemným ligandem
metalocenového typu. Tyto typy katalyzátorů a katalytických
systémů jsou popsány například v publikovaných patentových
příhláškách PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257,
WO 94/03506, WO 96/00244 a WO 97/15602, a v patentech
Spojených států amerických č. 5 057 475, 5 096 867,
5 055 438, 5 198 401, 5 227 440 a 5 264 405 a v evropské
příhlášce EP-A 0 420 436, které jsou zde všechny svým celým
obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Podle tohoto z provedení podle vynálezu je katalytická
sloučenina s objemným ligandem metalocenového typu
představována vzorcem



ve kterém:

M je atom kovu ze skupiny 3 až 16 nebo kov zvolený ze
skupiny aktinidů a lanthanidů periodické tabulky prvků,
s výhodou je M přechodný kov ze skupiny 4 až 12, ještě
výhodněji je M přechodný kov ze skupiny 4, 5 nebo 6,
a nejvýhodněji je M přechodný kov ze skupiny 4 v jakémkoliv
oxidačním stavu, zejména titan;

L^C je substituovaný nebo nesubstituovaný objemný
ligand připojený k M;

J je připojen k M;

- A je připojen k M a J;
- J je postranní ligand připojený k heteroatomu; a
- A je můstková skupina;
- Q je jednomocný aniontový ligand; a
- n je celé číslo 0, 1 nebo 2.

Ve výše uvedeném vzorci (III) tvoří L^C , A a J kondenzovaný kruhový systém. Podle jednoho z provedení podle vynálezu má L^C ve vzorci (III) stejný význam jako bylo definováno výše, přičemž L^A , A, M a Q ve vzorci (III) mají též význam jak bylo definováno ve vzorci (I). V obecném vzorci (III) J znamená ligand obsahující heteroatom, ve kterém J je prvek s koordinačním číslem tři ze skupiny 15 nebo prvek s koordinačním číslem dvě ze skupiny 16 periodické tabulky prvků. S výhodou J obsahuje atom dusíku, fosforu nebo síry, nejvýhodněji dusík.

Podle dalšího provedení představuje katalytická sloučenina s objemným ligandem metallocenového typu komplex kovu, s výhodou přechodného kovu, objemného ligandu, s výhodou substituovaného nebo nesubstituovaného ligandu s pí-vazbou, a jedné nebo více heteroalylových skupin, jaké jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 5 527 752, 5 747 406 a EP-B 0 735 057, které jsou zde uvedeny svým celým obsahem jako odkazové materiály.

Podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu katalytická sloučenina s objemným ligandem metallocenového typu reprezentována obecným vzorcem:



ve kterém:

M je kov ze skupiny 3 až 16, s výhodou přechodný kov

ze skupiny 4 až 12, nejvýhodněji přechodný kov ze skupiny 4, 5 nebo 6;

L^D je objemný ligand vázaný na M;

Q v každém jednotlivém případě navzájem na sobě nezávisle je vázán na M, a

$Q_2(YZ)$ tvoří polydentátní ligand s jedním nábojem;

A nebo Q představují jednovazný aniontový ligand také vázaný na M;

X je jednovazná aniontová skupina v případě, že n je 2, nebo dvojevazná aniontová skupina v případě, že n je 1;

n je 1 nebo 2.

V obecném vzorci (IV):

L a M mají stejný význam jako je uvedeno výše v souvislosti s obecným vzorcem (I),

Q má stejný význam jako bylo uvedeno výše v souvislosti s obecným vzorcem (I), s výhodou je Q zvoleno ze skupiny zahrnující -O-, -NR-, -CR₂- a -S-;

Y je C nebo S;

Z je zvoleno ze skupiny zahrnující -OR, -NR₅₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, -H a substituované nebo nesubstituované arylové skupiny, za předpokladu, že Q je -NR- je Z zvoleno ze skupiny zahrnující -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂, -H;

R je zvoleno ze skupiny zahrnující uhlík, křemík, dusík, kyslík a/nebo fosfor, s výhodou je R uhlovodíková skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, nejvýhodněji alkylová, cykloalkylová nebo arylová skupina;

n je celé číslo od 1 do 4, s výhodou 1 nebo 2;

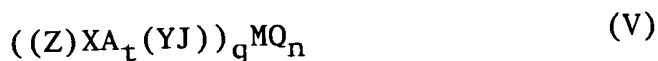
X je jednovazná aniontová skupina v případě, že n je 2 nebo dvojevazná aniontová skupina v případě, že n je 1; s výhodou X znamená karbamátovou skupinu, karboxylátovou skupinu nebo jiná heteroalylová skupina popsaná kombinací Q, Y a Z.

Podle jiného provedení podle vynálezu jsou katalytické sloučeniny s objemným ligandem metalocenového typu komplexy s heterocyklickým ligandem, kde objemné (velké) ligandy, kruh nebo kruhy nebo kruhový systém nebo kruhové systémy obsahují jeden nebo více heteroatomů nebo jejich kombinaci. Jako příklady heteroatomů, které ovšem nijak neomezuji rozsah předmětného vynálezu, je možno uvést prvky ze skupiny 13 až 16, s výhodou dusík, bor, síru, kyslík, hliník, křemík, fosfor a cín. Příklady těchto katalytických sloučenin s objemnými (velkými) ligandy metalocenového typu jsou popsány v publikovaných patentových přihláškách WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379, WO 98/22486, v evropském patentu EP-A 0 874 005, v patentech Spojených států amerických č. 5 637 660, 5 539 124, 5 554 775, 5 756 611, 5 233 049, 5 744 417 a 5 856 258, které jsou zde svým celým obsahem uvedeny jako odkazové materiály.

Podle jiného provedení podle vynálezu jsou katalytické sloučeniny s objemným (velkým) ligandem metalocenového typu komplexy známé jako katalyzátory obsahující přechodný kov na bázi bidentátních ligandů obsahující pyridinovou nebo chinolinovou skupinu, jaké jsou popsány například v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 09/103 620, podané 23.6.1998, která je zde uvedena jako odkazový materiál. Podle jiného provedení podle vynálezu jsou katalytické sloučeniny s objemným ligandem metalocenového typu sloučeniny popsané v publikovaných patentových přihláškách PCT WO 99/01481 a WO 98/42664, které jsou zde uvedeny jako odkazové materiály.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je katalytická sloučenina s objemným ligandem metalocenového

typu reprezentována vzorcem:



ve kterém:

M je kov zvolený ze skupiny 3 až 13 nebo ze skupiny lanthanidů a aktinidů z periodické tabulky prvků;

Q je jednovazný, dvou vazný nebo trojvazný aniont vázaný na M;

X a Y jsou vázány na M;

alespoň jeden z X a Y je heteroatom, s výhodou oba, X i Y jsou heteroatomy;

Y je obsažen v heterocyklickém řetězci J, kde J zahrnuje 2 až 50 atomů jiných než vodík, s výhodou 2 až 30 atomů uhlíku;

Z je vázáno k X, přičemž Z zahrnuje 1 až 50 atomů jiných než vodík, s výhodou 1 až 50 atomů uhlíku, s výhodou je Z cyklická skupina obsahující 3 až 50 atomů, s výhodou 3 až 30 atomů uhlíku;

t je 0 nebo 1;

přičemž v případě, že t je 1, A je můstková skupina připojená k alespoň jedné skupině X, Y nebo J, s výhodou k X a J;

q je 1 nebo 2;

n je celé číslo od 1 do 4 v závislosti na oxidačním stavu M.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu, v případě, že X je kyslík nebo síra, potom skupina Z nemusí být přítomna. Podle jiného vytvoření, kdy X je dusík nebo fosfor, je skupina Z přítomna. Skupinou Z je s výhodou arylová skupina, ještě výhodněji substituovaná arylová skupina.

V rozsahu předmětného vynálezu vynálezu, podle jednoho

z jeho provedení, je možno mezi katalytické sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu zahrnout komplexy Ni^{2+} a Pd^{2+} popsané v publikacích *Johnson a kol.*, "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts 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 publikované mezinárodní patentové přihlášce WO 96/23010, zveřejněné 1.8.1996, WO 99/02472, patentech Spojených států amerických č. 5 852 145, 5 866 663 a 5 880 241, které jsou zde uvedeny svým celým obsahem jako odkazové materiály. Tyto komplexy mohou být buď dialkyleterové adukty nebo alkylované reakční produkty popsaných dihalogenidových komplexů, které mohou být aktivovány do kationtového stavu aktivátory podle vynálezu popsanými dále.

Mezi katalyzátory s objemným ligandem metallocenového typu je možno zahrnout také sloučeniny kovů skupiny 8 až 10 s ligandy na bázi diiminu, popsanými v publikovaných patentových přihláškách PCT WO 96/23010 a WO 97/48735 a v publikaci *Gibson a kol.*, *Chem. Comm.*, str. 849-850 (1998), které jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Další katalyzátory s objemným ligandem metallocenového typu jsou imido-komplexy kovu ze skupiny 5 nebo 6, popsané v evropském patentu EP-A 0 816 384 a v patentu Spojených států amerických č. 5 851 945, které svým celým obsahem představují odkazové materiály. Dále je třeba uvést, že mezi katalyzátory s objemným ligandem metallocenového typu patří také můstkem spojené bis(arylamido)-sloučeniny skupiny 4

popsané v publikaci *D. H. McConville a kol., Organometallics 1195, 14, 5478-5480*, která svým celým obsahem zde představuje odkazový materiál. Další katalyzátory s objemným ligandem metalocenového typu jsou popsány jako bis(hydroxy-aromatický dusíkový ligand) v patentu Spojených států amerických č. 5 852 146, který svým celým obsahem zde představuje odkazový materiál. Další katalyzátory metalocenového typu obsahující jeden nebo více atomů ze skupiny 15 jsou popsány v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 98/46651, která zde představuje odkazový materiál.

Podle jednoho z dalších provedení podle vynálezu se také předpokládá, že mezi katalyzátory s objemným ligandem metalocenového typu podle vynálezu popsané výše je možno zahrnout jejich strukturní nebo optické nebo enantiomerní isomery (mesomery a racemické isomery, například viz patent Spojených států amerických č. 5 852 143, zařazený zde jako odkazový materiál) a jejich směsi.

Výše popsané katalytické sloučeniny s velkým ligandem metalocenového typu se zpravidla aktivují různými způsoby pro získání katalytických sloučenin majících volné koordinační místo pro koordinaci, adici a polymeraci olefinů, představujících aktivovaný polymerační katalyzátor.

Pro účely této popisu předmětného vynálezu a následujících nároků se termínem "aktivátor" rozumí jakákoliv sloučenina nebo složka nebo způsob, které mohou aktivovat některou z katalytických sloučenin s objemným ligandem metalocenového typu podle vynálezu, popsáných výše. Mezi tyto aktivátory je možno zahrnout, aniž by tím ovšem byly tímto tyto látky nějak omezeny, například Bronstedovu

kyselinu nebo nekoordinační iontový aktivátor nebo ionizační aktivátor nebo jinou sloučeninu vybranou ze skupiny zahrnující Bronstedovy bazické látky, alkylaluminiové sloučeniny, kokatalyzátory běžně známé a používané v tomto oboru a jejich kombinace, které mohou přeměnit neutrální katalytickou sloučeninu s objemným ligandem metalocenového typu na katalyticky aktivní metalocenový kation s velkým ligandem. Do rozsahu předmětného vynálezu náleží použití aluminoxanu nebo modifikovaného aluminoxanu jako aktivátoru a/nebo použití ionizačních aktivátorů, neutrálních nebo iontových, jako například tri(n-butyl)amonium tetrakis(pentafluorfenyl)bor, prekursorů metaloidu trisperfluorfenylboru nebo tris-perfluornaftylboru, polyhalogenovaných heteroboranových aniontů (VO 98/43983) nebo jejich kombinací, které ionizují neutrální katalytickou sloučeninu s objemným ligandem metalocenového typu.

Podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu náleží do rozsahu předmětného vynálezu rovněž způsoby aktivace používající ionizační iontové sloučeniny neobsahující aktivní proton, ale schopné vytvářet kation katalyzátoru s objemným ligandem metalocenového typu a nekoordinační anion, popsané v evropských patentech EP-A 0 426 637, EP-A 0 573 403 a patentu Spojených států amerických č. 5 387 568, které jsou zde uvedeny svým celým obsahem jako odkazové materiály.

Existují četné způsoby přípravy aluminoxanů a modifikovaných aluminoxanů, přičemž příklady těchto látek, čímž ovšem není rozsah nijak omezen, je možno nalézt v patentech Spojených států 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, 5 847 177, 5 854 166, 5 856 256 a v evropských patentech EP-A 0 561 476, EP-B 0 0 279 586, EP-A 0 594 218 a EP-B 0 586 665 a publikovaná patentová přihláška PCT WO 94/10180, které jsou zde všechny svým celým obsahem uvedena jako odkazové materiály.

Mezi organohliníkové sloučeniny použitelné jako aktivátory podle vynálezu je možno zahrnout triethylaluminium, triisobutylaluminium, trimethylaluminium, tri-n-hexylaluminium a podobně.

Ionizační sloučeniny mohou obsahovat aktivní proton nebo jiný kation asociovaný, avšak nikoliv koordinovaný nebo jen volně koordinovaný ke zbytku iontu ionizační sloučeniny. Takovéto sloučeniny jsou popsány v evropských patentových dokumentech EP-A 0 570 982, EP-A 0 520 732, EP-A 0 495 375, EP-B 0 500 944, EP-A 0 277 003, EP-A 0 277 004 a v patentech Spojených států amerických č. 5 153 157, 5 198 401, 5 066 741, 5 206 197, 5 241 025, 5 384 299, 5 502 124 a v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/285 380, podané v 3.8.1994, které jsou zde uvedeny jako odkazové materiály.

Další aktivátory jsou popsány v publikované patentové přihlášce PCT WO 98/07515, jako například tris(2,2',2''-nonafluorbifenylyl)-fluorohlinitan, kteréžto publikace jsou zde uvedeny jako odkazové materiály. Vynález předpokládá také kombinace aktivátorů, například kombinace aluminokyanidů a ionizačních aktivátorů, viz například evropský patent EP-B 573 120, publikované mezinárodní patentové přihlášky PCT WO 94/07928 a WO 95/14044, a patenty Spojených

států amerických č. 5 153 157 a 5 453 410, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazové materiály. Mezi další aktivátory je možno zařadit komplexy hliník/bor, popsané v evropském patentu EP-B 0 608 830, který je zde uveden jako odkazový materiál. V publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 98/09996, zařazené zde jako odkazový materiál, se popisují aktivační katalytické sloučeniny s velkým ligandem metallocenového typu s chloristany, jodistany a jodičnany včetně jejich hydrátů. V publikovaných mezinárodních patentových přihláškách PCT WO 98/30602 a WO 98/30603, které jsou zde uvedeny svým celým obsahem jako odkazové materiály, se popisují použití lithium(2,2'-bisfenyl-ditrimethylsilikát).4.THF jako aktivátoru pro katalytickou sloučeninu s objemným ligandem metallocenového typu. V evropském patentu č. EP-B 0 781 229 se popisuje použití silyliové soli v kombinaci s nekoordináčním kompatibilním aniontem. Mezi metody používané za účelem aktivace neutrální katalytické sloučeniny s velkým ligandem metallocenového typu nebo jejího prekursoru na kation s velkým ligandem metallocenového typu schopný polymerizace olefinů je možno zařadit také metody aktivace pomocí záření (viz evropský patent č. EP-B 0 615 981, uvedený zde jako odkazový materiál), elektrochemickou oxidaci nebo podobné další metody. Další aktivátory nebo způsoby aktivace katalytických sloučenin s objemným ligandem metallocenového typu jsou popsány například v patentech Spojených států amerických č. 5 849 852, 5 859 653, 5 869 723 a v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 98/32775, které jsou zde všechny uvedeny svým celým obsahem jako odkazové materiály.

V rámci předmětného vynálezu také mohou být výše

popsané katalytické sloučeniny s velkým ligandem metalocenového typu kombinovány s jedním nebo více katalytickými sloučeninami obecných vzorců (I) až (V) s jedním nebo více aktivátory nebo aktivačními metodami popsanými výše.

Podle vynálezu se dále předpokládá, že s katalytickými sloučeninami s velkým ligandem metalocenového typu podle vynálezu mohou být kombinovány rovněž i jiné katalyzátory. Například je možno v tomto směru poukázat na patenty Spojených států amerických č. 4 937 299, 4 935 474, 5 281 679, 5 359 015, 5 470 811 a 5 719 241, které jsou zde všechny svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály. Podle předmětného vynálezu se rovněž předpokládá, že kterákoliv z katalytických sloučenin s velkým ligandem metalocenového typu podle vynálezu může obsahovat alespoň jednu odštěpitelnou skupinu obsahující fluorid nebo fluor, jak je popsáno v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 09/191 916, podané 13.11.1998.

Podle jiného provedení předmětného vynálezu může být jedna nebo více katalytických sloučenin nebo katalytických systémů s velkým ligandem metalocenového typu použito v kombinaci s jednou nebo více běžně používanými a známými (konvenčními) katalytickými sloučeninami nebo katalytickými systémy. Jako příklady směsných katalyzátorů nebo katalytických systémů, které ovšem nijak neomezuji rozsah předmětného vynálezu, je možno uvést látky popisované v patentech Spojených států 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 5 767 031, a v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO

96/23010, zveřejněné 1.8.1996, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazové materiály.

Výše popsané konvenční katalytické sloučeniny a katalytické systémy s přechodnými kovy a katalytické sloučeniny a katalytické systémy s objemným ligandem metalocenového typu mohou být kombinovány s jedním nebo více nosičovými materiály neboli nosiči za použití nanášecích metod běžně známých v tomto oboru z dosavadního stavu techniky, které ještě budou popsány níže. Například podle nejvýhodnějšího provedení je katalytická sloučenina nebo katalytický systém metalocenového typu s objemným ligandem v nanesené formě, například je uložen na nosičovém materiálu neboli nosiči nebo je s ním v kontaktu nebo je s tímto materiálem současně odpařen nebo je na tento materiál navázán nebo je do tohoto materiálu vpraven, adsorbován nebo absorbován.

Termíny "nosičový materiál" nebo "nosič" jsou používány zaměnitelně a představují jakýkoliv nosičový materiál, s výhodou porézní nosičový materiál, výhodněji anorganický nosičový materiál nebo organický nosičový materiál. Z anorganických nosičových materiálů jsou preferovány například anorganické oxidy a anorganické chloridy. Mezi další nosičové materiály je možno zahrnout pryskyřicové nosičové materiály jako například polystyreny, funkcionalizované (funkčními skupinami substituované) nebo zesíťované organické nosičové materiály, jako například polystyrendivinylbenzenpolyolefiny nebo polymerní sloučeniny, zeolity, hlinky, talek nebo jiné organické nebo anorganické nosičové materiály a podobně, nebo jejich směsi. Mezi nejvýhodnější nosičové materiály patří anorganické oxidy, mezi které patří například oxidy kovů ze skupiny 2,

3, 4, 5, 13 nebo 14. Výhodnými nosičovými materiály jsou oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid hlinitokřemičitý, chlorid hořečnaný a jejich směsi.

Mezi další vhodné nosičové materiály je možno zařadit oxid hořečnatý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, montmorilonit (EP-B 0 511 665) a podobně. Také mohou být použity kombinace těchto nosičových materiálů, například oxid křemičitý-chrom, oxid křemičitý-oxid hlinitý, oxid křemičitý-oxid titaničitý a podobně.

Podle předmětného vynálezu je výhodné, jestliže nosičový materiál, s výhodou anorganický oxid, má povrchovou plochu v rozmezí asi 10 až asi 700 m²/gram, objem pórů v rozmezí asi 0,1 až asi 4,0 cm³/gram a průměrnou velikost částic v rozmezí asi 5 až asi 500 μm. Ještě výhodněji je povrchová plocha nosičového materiálu v rozmezí asi 50 až asi 500 m²/gram, objem pórů asi 0,5 až asi 3,5 cm³/gram a průměrná velikost částic asi 10 až asi 200 μm. Nejvýhodněji je povrchová plocha nosičového materiálu v rozmezí asi 100 až asi 400 m²/gram, objem pórů asi 0,8 až asi 3,0 cm³/gram a průměrná velikost částic asi 5 až asi 100 μm. Průměrná velikost pórů nosičového materiálu podle vynálezu je zpravidla v rozmezí 1 až 100 nm, s výhodou 5 až 50 nm a nejvýhodněji 7,5 až 35 nm.

Příklady nanášení katalytických systémů s objemným ligandem metalocenového typu podle vynálezu jsou popsány v patentech Spojených států 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, 5 466 766, 5 468 702, 5 529 965, 5 554 704, 5 629 253, 5 639 835, 5 625 015, 5 643 847, 5 665 665,

5 698 847, 5 714 424, 5 723 400, 5 723 402, 5 731 261, 5 759 940, 5 767 032, 5 770 664, 5 846 895, a v patentových přihláškách Spojených států amerických č. 271 598, podané 7.6.1994 a č. 788 736, podané 23.1.1997, a v publikovaných mezinárodních patentových přihláškách PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187, WO 97/02297 a v evropském patentu EP-B 0 685 494, které jsou zde všechny svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály. Příklady nanášení běžně známých a používaných (konvenčních) katalytických sloučenin na bázi přechodných kovů jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky rovněž známy.

V tomto oboru existují různé další postupy nanášení polymeračních katalytických sloučenin nebo katalytických systémů podle vynálezu. Například, katalytická sloučenina s objemným ligandem metalocenového typu podle vynálezu může obsahovat polymerně vázaný ligand, jak je popsáno v patentech Spojených států amerických č. 5 473 202 a 5 770 755, které jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály; katalytický systém podle vynálezu s objemným (velkým) ligandem metalocenového typu může být sušen rozprašováním podle patentu Spojených států amerických č. 5 648 310, který jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály; nosičový materiál použitý v kombinaci s katalytickým systémem s objemným ligandem metalocenového typu podle vynálezu může být funkcionalizován podle evropské přihlášky EP-A 0 802 203, která je zde svým celým obsahem zařazena jako odkazový materiál, nebo může být alespoň jeden substituent nebo odštěpitelná skupina zvolena podle patentu Spojených států amerických č. 5 688 880, který je zde svým celým obsahem zařazen jako odkazový materiál.

Ve výhodném provedení předmětný vynález poskytuje

katalytický systém s objemným ligandem metallocenového typu na nosičovém materiálu, který obsahuje antistatické činidlo nebo modifikátor povrchu použitý při přípravě tohoto katalytického systému na nosičovém materiálu, jak je popsáno v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 96/11960, která je zde svým celým obsahem zařazena jako odkazový materiál. Katalytický systém podle vynálezu může být připraven v přítomnosti olefinu, například 1-hexenu.

Podle jiného provedení podle předmětného vynálezu může být katalytický systém s objemným ligandem metallocenového typu kombinován s kovovou solí esteru karboxylové kyseliny esteru, například s karboxyláty hliníku, jako jsou mono- di- a tri-stearát hlinitý, oktanoát, oleát a cyklohexylbutyrát hlinitý, popsané v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 09/113 216, podané 10.7.1998.

Výhodný způsob výroby katalytických systémů s velkým ligandem metallocenového typu na nosiči podle vynálezu je popsán níže a je popsán v přihláškách Spojených států amerických č. 265 533, podané 24.6.1994 a č. 265 532, podané 24.6.1994, a v publikovaných mezinárodních patentových přihláškách PCT WO 96/00245 a WO 96/00243, zveřejněných 4.1.1996, které jsou zde všechny svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály. Při tomto výhodném způsobu se katalytická sloučenina s objemným ligandem metallocenového typu suspenduje v kapalině pro vytvoření metallocenového roztoku, přičemž se připraví separátně roztok obsahující aktivátor a kapalinu. Touto kapalinou může být jakékoliv kompatibilní rozpouštědlo nebo jiná kapalina schopná vytvářet roztok, a podobně, s katalytickou sloučeninou s objemným ligandem metallocenového typu a/nebo s aktivátorem podle vynálezu. Podle nejvýhodnějšího

provedení podle vynálezu je touto kapalinou cyklický alifatický nebo aromatický uhlovodík, nejvýhodněji toluen. Tato katalytická sloučenina s objemným ligandem metallocenového typu a roztok aktivátoru se společně smísí a uvede se na porézní nosičový materiál nebo se tento porézní nosičový materiál přidá k roztoku, přičemž celkový objem roztoku katalytické sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu a roztoku aktivátoru nebo roztoku katalytické sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu a aktivátoru je menší než čtyřnásobek objemu pórů porézního nosičového materiálu, výhodněji menší než trojnásobek, ještě výhodněji než dvojnásobek; přičemž výhodné rozmezí je 1,1 až 3,5 násobek, nejvýhodněji 1,2 až 3 násobek.

Postupy měření celkového objemu pórů jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky běžně známy. Podrobnosti jednoho z těchto postupů jsou diskutovány v publikaci *Experimental Methods in Catalytic Research*, sv. 1 (Academic Press, 1968) konkrétně viz stránky 67-96). Tento výhodný způsob zahrnuje použití klasického zařízení pro měření absorpce dusíku metodou BET. Rovněž další metody jsou v tomto oboru běžně známy, přičemž jsou například popsány v publikaci Innes, *Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration*, sv. 28, č. 3, *Analytical Chemistry* 332-334 (březen 1956).

Molární poměr kovu aktivátorové složky ke kovu katalyzátorové sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu na nosiči se pohybuje v rozmezí od 0,3 : 1 do 1000 : 1, s výhodou v rozmezí od 20 : 1 do 800 : 1, nejvýhodněji v rozmezí od 50 : 1 do 500 : 1. V případech, kdy je aktivátorem ionizační aktivátor, jako například na

bázi aniontu tetrakis(pentafluorfenyl)boru, se molární poměr kovu aktivátorové složky ke kovu katalyzátorové sloučeniny s objemným ligandem metallocenového typu s výhodou pohybuje v rozmezí od 0,3 : 1 do 3 : 1.

Podle jednoho z provedení předmětného vynálezu se olefin (nebo olefiny), s výhodou olefin (nebo olefiny) nebo alfa-olefin (nebo alfa-olefiny) obsahující 2 až 30 atomů uhlíku podrobí předpolymeraci v přítomnosti konvenčního katalytického systému na bázi přechodného kovu a/nebo katalytického systému s objemným ligandem metallocenového typu podle vynálezu, která se provádí před hlavní polymerací. Tato předpolymerace může být prováděna vsázkově nebo kontinuálně v plynné fázi, v roztoku nebo v suspenzi, včetně postupu prováděného za zvýšeného tlaku. Tato předpolymerace se může provádět s jakýmkoliv olefinovým monomerem nebo jejich kombinací a/nebo v přítomnosti činidla pro kontrolování molekulové hmotnosti, například vodíku. Příklady postupů této předpolymerace je možno nalézt v patentech Spojených států amerických č. 4 748 221, 4 789 359, 4 923 833, 4 921 825, 5 283 278, 5 705 578, v evropském patentu EP-B 0 279 863 a v publikované mezinárodní přihlášce PCT WO 97/44371, přičemž všechny tyto publikace jsou zde svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály. Podle tohoto provedení se předpolymerace olefinu nebo olefinů provádí v přítomnosti pevné sloučeniny, ve výhodném provedení v přítomnosti pevné acidické sloučeniny, nebo se tato pevná sloučenina přidá po provedení předpolymerace, ale před provedením hlavní polymerace, nebo se jednoduše přidá do reaktoru s již vytvořeným předpolymerovaným katalyzátorem nebo se použije kombinace těchto postupů. Pro účely popisu předmětného vynálezu a patentových nároků se předpolymerací rozumí způsob

imobilizace katalytického systému a tedy vytvoření katalytického systému na nosiči.

Podle nejvýhodnějšího provedení se tato pevná sloučenina, ve výhodném provedení pevná acidická sloučenina, kontaktuje s předem vytvořeným naneseným polymerizačním katalyzátorem.

Existuje mnoho různých sloučenin, které je možno použít ke kontrolování kinetických vlastností katalyzátoru pro polymeraci olefinů. Ve výhodném provedení je předmětný vynález zaměřen na použití v podstatě pevné sloučeniny, ve výhodném provedení pevné sloučeniny, která v přítomnosti polymerizačního katalyzátoru podléhá fázové změně při specifické teplotě používané během provádění polymerizačního procesu za vzniku v podstatě kapalné sloučeniny, ve výhodném provedení kapalné sloučeniny. Podle jednoho z provedení podle vynálezu má tato pevná sloučenina ztrátu hmotnosti maximálně 20 hmotnostních procent, ve výhodném provedení menší než 10 hmotnostních procent, podle ještě výhodnějšího provedení menší než 5 hmotnostních procent, podle ještě výhodnějšího provedení menší než 2 hmotnostní procenta a podle nejvýhodnějšího provedení menší než 1 hmotnostní procento, měřeno za použití standardní termogravimetrické analýzy (TGA) při teplotě 80 °C po dobu 20 minut. Podle jiného provedení podle vynálezu má alespoň jedna z těchto sloučenin dielektrickou konstantu větší než 2, ve výhodném provedení větší než 5, výhodněji větší než 10 a/nebo teplotu tání v rozmezí od 0 do 200 °C, s výhodou 10 až 180 °C, výhodněji od 40 do 150 °C, a nejvýhodněji v rozmezí od 80 °C do až 130 °C. Nejvýhodnější sloučeninou je kyselina, konkrétně Bronstedova kyselina v pevné formě.

Podle předmětného vynálezu je výhodné, jestliže uvedená pevná sloučenina je acidickou sloučeninou, ve výhodném provedení Bronstedova kyselina, a sice takového typu, že jestliže je kombinována nebo kontaktována s polymerizačním katalyzátorem před jeho zavedením do polymeračního procesu, je v podstatě nebo zcela nereaktivní s tímto polymerizačním katalyzátorem. Ovšem v případě, že tento polymerizační katalyzátor a pevná sloučenina vstoupí do polymerizačního prostředí, potom se tato pevná komponenta přemění na kapalinu při teplotě ležící nad polymerizační teplotou, která inaktivuje polymerizační katalyzátor. Pro účely popisu předmětného vynálezu a připojených patentových nároků jsou termíny "polymerizační teplota" a "teplota reaktoru" vzájemně zaměnitelné. Podmínky pro tuto fázovou přeměnu pevná látka/kapalina závisí například na konkrétním polymerizačním procesu a/nebo na zaváděcím mechanismu pro uvádění těchto látek do polymerizačního reaktoru.

Tyto acidické sloučeniny mohou být reprezentovány obecným vzorcem



ve kterém X-H je kyselina, s výhodou Bronstedova kyselina (*Bronsted, J. N. Rec. Trav. Chim. 1923, 42, 718*) s hodnotou pK_a menší než 20, ve výhodném provedení menší než 15, s výhodou menší než 10, nejvýhodněji menší než 5. Některé skupiny Bronstedových kyselin představují ketony, alkoholy, amoniové soli, nitrily, nitrosloučeniny, acetyleny, fenoly, karboxylové kyseliny a minerální kyseliny. Jako příklady látek z těchto skupiny je možno uvést acetofenon, adamantanol, aniliniumchlorid, difenylacetonitril, kyselinu pikrolonovou, fenylacetylen, fenol, kyselinu benzoovou a kyselinu wolframovou. Nejvýhodnější jsou karboxylové

kyseliny, například kyselina o-toluová, kyselina tropová, kyselina kyselina 4-oktyloxybenzoová, kyselina 4-bromfenyloctová, kyselina 2-fenoxybenzoová, kyselina 3,4,5-trietoxybenzoová a kyselina 2,4-dimetoxybenzoová.

Zvláště výhodné jsou kyseliny mající vysokou hustotu funkčních skupin, jako například kyselina jablečná a glutarová.

Jako příklady kyselých sloučenin, které ovšem nijak neomezují rozsah možných použitelných sloučenin, je možno uvést kyselinu 3-methyladipovou, kyselinu DL-jablečnou, kyselinu tropovou, kyselinu glutarovou, kyselinu ketoglutarovou, kyselinu pimelovou, kyselinu mandlovou, kyselinu 3-t-butyladipovou a kyselinu L-jablečnou. Nejvýhodnějším znakem podle předmětného vynálezu je to, aby tyto kyseliny podle předmětného vynálezu byly v pevné formě s malým nebo žádným tlakem par.

Podmínky za kterých například vzniká pevná acidická sloučenina je možno kontrolovat změnou použité acidické sloučeniny. Toto je možno provést výběrem teploty tavení této acidické sloučeniny. Podle jednoho z provedení podle vynálezu má tato acidická sloučenina teplotu tavení v rozmezí od 50 °C do asi 130 °C. ve výhodném provedení v rozmezí od asi 60 °C do asi 120 °C, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 70 °C do asi 110 °C a podl nejvýhodnějšího proveení v rozmezí od 80 °C do asi 105 °C.

Podle jiného provedení podle vynálezu má acidická sloučenina teplotu tavení vyšší než 60 °C, ve výhodném provedení všší než 70 °C, podle ještě výhodnějšího provedení

vyšší než 75 °C a podle nejvýhodnějšího provedení vyšší než 80 °C.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu má tato acidická sloučenina teplotu tavení vyšší o 5 °C než je polymerizační teplota.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je acidická látka vybrána jako jedna nebo více látek ze skupiny zahrnující kyselinu tropovou, kyselinu glutarovou, kyselinu methyladipovou, kyselinu L-jablečnou, kyselinu 4-oktyloxybenzoovou, kyselinu 3-t-butyladipovou, kyselinu ketoglutarovou, kyselinou tropovou a kyselinu DL-jablečnou.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu se používá více než jedna pevná sloučenina, ve výhodném provedení se používá více než jedna acidická sloučenina. Tímto způsobem může být například kontrolována kinetika polymerizačního katalyzátoru při dvou různých teplotních podmínkách.

Nerozpustnost v uhlovodících je nezbytná pro reakce prováděné v suspenzi a v roztoku. V případě potřeby je možno přidat druhou komponentu (pomocnou látku), která usnadní fázovou přeměnu pevné kyseliny na svoji kapalnou formu nebo v podstatě kapalnou formu.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu má tato kyselina teplotu tavení takovou, že tato kyselina je pevná při teplotě pohybující se v rozmezí od 25 °C do normálních reakčních pomínek zahrnujících teplotu v reaktoru během provádění polymerizační reakce. Normální polymerizační teplota se mění v závislosti na použitém postupu a/nebo vyráběném polymeru. Obvykle se tyto polymerační teploty při

procesech prováděných v plynné fázi pohybují v rozmezí od 50 do 120 °C, výhodněji v rozmezí od asi 60 °C do asi 110 °C, nejvýhodněji v rozmezí od asi 65 °C do asi 100 °C. Jiné polymerační teploty jsou v popisu předmětného vynálezu diskutovány dále.

Mezi nejvýhodnější acidické sloučeniny je možno obecně zahrnout polární acidické sloučeniny, obvykle dvoj- a trojsytné kyseliny mající velmi nízký tlak par, malou rozpustnost v uhlovodících, s výhodou žádný tlak par. Rovněž jsou výhodné acidické sloučeniny mající nízkou toxicitu.

Mezi další výhodné vlastnosti acidických sloučenin je možno zahrnout následující faktory:

- (1) optimální nastavitelnost, umožňující upravit podle objednávky pro daný proces teplotu fázové přeměny;
- (2) nízkou toxicitu;
- (3) netěkavost ve formě pevné látky;
- (4) rychlá reakce v úzkém rozmezí teplot;
- (5) rychlé podlehnutí fázové přeměně z pevné látky na kapalinu;
- (6) neovlivnitelnost typem katalyzátoru;
- (7) fungují za různých podmínek v reaktoru;
- (8) jsou rovnoměrně distribuovány v reaktoru, a s výhodou nevstupují do recyklačního vedení;
- (9) neovlivňují významně proces peletizace;
- (10) neovlivňuje nepříznivě vlastnosti polymeru v další fázi procesu;
- (11) snadno se s nimi manipuluje.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je uvedenou acidickou sloučeninou polární sloučenina, přičemž má tato acidická sloučenina přinejmenším jednu -OH funkční skupinu.

Podle nejvýhodnějšího provedení je tato polární sloučenina nerozpustná v alifatických uhlovodících. Nejvýhodnější acidickou látkou je kyselina L-jablečná.

Použití uvedené pevné sloučeniny, ve výhodném provedení pevné acidické sloučeniny podle vynálezu, může být různé. například je možno tuto acidickou sloučeninu přidat nebo zavádět s polymeračním katalyzátorem nebo bez tohoto polymeračního katalyzátoru přímo do polymeračního procesu. Tato acidická sloučenina může být přidávána odděleně a/nebo současně s polymeračním katalyzátorem do reaktoru, ve výhodném provedení podle vynálezu se použítá naneseného polymeračního katalyzátoru. Podle jednoho z provedení podle vynálezu se acidická sloučenina uvádí do kontaktu s katalytickou sloučeninou před zaváděním do reaktoru. Podle jiných provedení je možno umístit tuto acidickou sloučeninu na nosičový materiál a potom zavést tento nosičový materiál do polymerizačního reaktoru.

Tato pevná acidická sloučenina může být zavedena podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu do recyklovaného proudu používaného při provádění polymeračního procesu v plynové fázi nebo do místa pod rozdělovací deskou nebo do oblasti v reaktoru kde je vysoká tendence k tvorbě plátů (šítů) nebo nánosů. Podrobnosti provádění procesu polymerace v plynné fázi jsou diskutovány dále.

Podle ještě dalšího provedení podle vynálezu se tato pevná sloučenina, ve výhodném provedení pevná acidická sloučenina, používá v kombinaci s ne-naneseným katalytickým systémem nebo dokonce jako nosičový materiál pro katalytický systém.

Podle nejvýhodnějšího provedení podle vynálezu se acidická sloučenina používá v kombinaci s katalytickým systémem naneseným na nosiči. Nejvýhodnější způsob výroby katalytického systému na nosiči podle vynálezu obecně zahrnuje spojování, uvádění do styku, mísení, slučování a/nebo promíchávání s některou z výše popsaných katalytických sloučenin, s výhodou katalytických sloučenin s objemným ligandem metallocenového typu, za použití některé z výše popsaných technik.

Podle jednoho z provedení postupu podle vynálezu se katalytická sloučenina spojuje, uvádí do styku, mísí, slučuje a/nebo promíchává s acidickou sloučeninou. Podle nejvýhodnějšího provedení je uvedenou katalytickou sloučeninou běžně používaný (konvenční) katalyzátor s přechodným kovem a/nebo katalyzátor s objemným ligandem metallocenového typu na nosiči. Podle jednoho z provedení podle vynálezu je acidická sloučenina ve formě suspenze v minerálním oleji s katalytickým systémem nebo bez něho, s výhodou s katalytickým systémem na nosiči, který se zavádí do polymeračního procesu.

Podle jiného provedení postup podle vynálezu zahrnuje kroky vytvoření polymeračního katalyzátoru, s výhodou vytvoření polymeračního katalyzátoru na nosiči, a uvedení polymeračního katalyzátoru, s výhodou polymeračního katalyzátoru na nosiči, do styku s polární pevnou sloučeninou, ve výhodném provedení s acidickou sloučeninou. Ve výhodném provedení podle vynálezu tento polymerizační katalyzátor obsahuje katalytickou sloučeninu, aktivátor a nosičovou látku, ve výhodném provedení je tímto polymerizačním katalyzátorem nanesený katalyzátor s objemným ligandem metallocenového typu.

Podle jednoho z provedení postupu podle vynálezu se acidická sloučenina uvádí do styku s katalytickým systémem, výhodně s katalytickým systémem na nosiči, nejvýhodněji s katalytickým systémem s objemným ligandem metalocenového typu na nosiči za teploty a tlaku okolí. S výhodou je teplota pro uvedení do styku při kombinování tohoto polymeračního katalyzátoru a acidické sloučeniny v rozmezí od 0 do 100 °C, výhodněji v rozmezí od 15 do 75 °C a nejvýhodněji tyto podmínky kontaktování odpovídají teplotě přibližně rovnající se teplotě okolí a tlaku rovnajícímu se tlaku okolí.

Podle jednoho z výhodných provedení podle vynálezu se kontaktování polymeračního katalyzátoru a pevné polární sloučeniny, ve výhodném provedení acidické sloučeniny, provádí pod atmosférou inertního plynu, například dusíku. Ovšem je možno rovněž uvažovat o kombinování tohoto polymeračního katalyzátoru a uvedené acidické sloučeniny v přítomnosti olefinu (olefinů), rozpouštědel, vodíku a podobně.

Podle jednoho z provedení se acidická látka může přidávat v libovolném stadiu během přípravy katalytické kompozice pokud tato pevná acidická látka nereaguje s uvedenou kompozicí během její přípravy.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu se polymerizační katalyzátor a acidická sloučenina kombinují v přítomnosti kapaliny, například může být touto kapalinou minerální olej, toluen, hexan, isobutan nebo směs těchto látek. Podle výhodného provedení se tato acidická sloučenina kombinuje s polymerizačním katalyzátorem, který byl vytvořen

v kapalině, ve výhodném provedení v suspenzi, nebo se tato sloučenina kombinuje se v podstatě suchým nebo usušeným polymerizačním katalyzátorem, který byl umístěn do kapaliny nebo redispergován.

S výhodou se před použitím polymerační katalyzátor uvede do styku s acidickou sloučeninou po dobu delší než sekundu, s výhodou v rozmezí od asi 1 minuty až do asi 48 hodin, výhodněji v rozmezí od asi 10 minut až do asi 10 hodin, a nejvýhodněji asi 30 minut až asi 6 hodin. Tato doba uvedení do styku představuje pouze dobu míchání.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je molární poměr pevné polární sloučeniny, výhodně pevné acidické sloučeniny, ke kovu v polymeračním katalyzátoru v rozmezí 5000 až asi 0,2, s výhodou asi 1000 až asi 0,5, výhodněji asi 500 až asi 1, a nejvýhodněji asi 250 až asi 10.

Podle jiného provedení podle vynálezu je hmotnostní poměr pevné polární sloučeniny, ve výhodném provedení pevné acidické sloučeniny, ke hmotnosti polymeračního katalyzátoru (včetně nosiče, jestliže je použit polymerační katalyzátor na nosiči) v rozmezí 100 až 0,001, s výhodou 10 až asi 0,01, výhodněji 5 až 0,1 a nejvýhodněji 2 až asi 0,2.

Metody a zařízení používané pro míchání látek uvažované v případě provádění postupu podle vynálezu jsou z dosavadního stavu techniky známy. Mezi technické prostředky pro míchání je možno zahrnout jakékoliv mechanické míchací prostředky, například protřepávací, míchací, hnětací a kalandrovací prostředky. Mezi další jiné technické prostředky uvažované k použití podle předmětného vynálezu je možno zahrnout použití fluidizace, například

v reaktorové nádobě s fluidním ložem, kde cirkulující plyny zajišťují míchání. Jako příklady míchacích zařízení, které je možno použít pro spojování pevného polymeračního katalyzátoru a acidické sloučeniny, je možno uvést žebrový míchač, statický míchač, dvoukuželový míchač, bubnový hnětač, bubnový kalandr, dehydrátor, fluidní lože, spirálový míchač a kónický šroubový míchač, přičemž ovšem tímto není rozsah použitelných míchacích prostředků nijak omezen.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je katalytický systém podle vynálezu nanesen na nosičovém materiálu, s výhodou je katalytický systém na nosiči v podstatě vysušený, předtvarovaný, v podstatě suchý a/nebo volně tekutý. Ve zvláště výhodném provedení postupu podle vynálezu se předtvarovaný katalytický systém na nosiči uvede do styku s polární pevnou sloučeninou, ve výhodném provedení s pevnou acidickou sloučeninou. Tato acidická sloučenina může být ve formě roztoku nebo ve formě suspenze nebo v suchém stavu, s výhodou je tato acidická sloučenina ve v podstatě suchém nebo ve vysušeném stavu. V případě, že je tato acidická látka ve formě roztoku, potom tato acidická látka zůstává ve v podstatě pevném stavu.

Podle dalšího provedení postup podle předmětného vynálezu poskytuje metodu společného nastříkávání ne-naneseného polymeračního katalyzátoru a pevné polární sloučeniny, ve výhodném provedení pevné acidické sloučeniny, do reaktoru. Podle jednoho provedení se polymerační katalyzátor používá v ne-nanesené formě, s výhodou v kapalně formě, což je například popisováno v patentech Spojených států amerických č. 5 317 036 a 5 693 727 a evropské patentové přihlášce EP-A 0 593 083, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazové materiály. Polymerační

katalyzátor v kapalně formě může být nastříkován spolu s pevnou polární sloučeninou, ve výhodném provedení s pevnou acidickou sloučeninou, nebo může být nastříkován odděleně do reaktoru pomocí metod vstřikování popsanych v publikované patentové přihlášce PCT WO 97/46599, která je zde svým celým obsahem uvedena jako odkazový materiál. Při použití ne-naneseného katalytického systému metallocenového typu s objemným ligandem je molární poměr kovu v aktivační složce ku kovu v katalytické sloučenině metallocenového typu s objemným ligandem v rozmezí 0,3 : 1 až 10 000 : 1, s výhodou v rozmezí 100 : 1 až 5000 : 1, nejvýhodněji v rozmezí 500 : 1 až 2000 : 1.

Podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu má polymerační katalyzátor produktivitu větší než 1500 gramů polymeru na gram katalyzátoru, s výhodou větší než 2000 gramů polymeru na gram katalyzátoru, výhodněji větší než 2500 gramů na gram katalyzátoru a nejvýhodněji větší než 3000 gramů polymeru na gram katalyzátoru. Podle jednoho z provedení podle vynálezu, jestliže alespoň pevná polární sloučenina, ve výhodném provedení pevná acidická sloučenina podle vynálezu, podléhá fázové přeměně, potom se produktivita polymeračního katalyzátoru snižuje na méně než 1500 gramů polymeru na gram katalyzátoru, s výhodou na méně než 1000 gramů polymeru na gram katalyzátoru, výhodněji na méně než 500 gramů polymeru na gram katalyzátoru, ještě výhodněji na méně než 100 gramů polymeru na gram katalyzátoru, ještě výhodněji na méně než 25 gramů polymeru na gram katalyzátoru a nejvýhodněji méně než je měřitelné množství, pokud možno 0 gramů polymeru na gram katalyzátoru.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu se použije pojivo pro spojení uvedené pevné polární sloučeniny, ve

výhodném provedení pevné acidické sloučeniny, ke katalyzátoru, nebo nebo jednoduše k usnadnění fázové přeměny pevné látky na kapalinu nebo na plyn, ve výhodném provedení na kapalinu. Toto pojivo je možno přidávat ke katalyzátoru jakýmkoliv běžným způsobem, například se může pojivo přidávat bezprostředně po vyrobení katalyzátoru dokud je ve stavu suspenze, nebo před odpařením kapaliny, ve které je katalyzátor připraven. Jako příklad těchto pojiv, čímž ovšem předmětný vynález není nijak omezen, je možno uvést polyethylenoxid, polyethylen/propylenoxid, minerální olej, oxid křemičitý, oxid hlinitý, silikonový olej, různé vosky jako například vosk z karnaubové palmy, povrchově aktivní látky jako například dodecylbenzensulfonát sodný a chelatační činidlo jako například EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová).

Uvedená pevná polární sloučenina, ve výhodném provedení pevná acidická sloučenina, ve spojení s naneseným polymerizačním katalyzátorem může být kombinována s činidly, které napomáhají rozptylovat vytvořený statický náboj a/nebo modifikovat vlastnosti proudění materiálu a/nebo zlepšovat volné tečení prášku zmenšením náplně lože, zmenšením koherence částic a zmenšením tření mezi částicemi. Jako příklad těchto činidel, čímž ovšem není rozsah použitelných látek nijak omezen, je možno uvést oxid křemičitý, jako například Cabosil, hlínky, povrchově aktivní činidla jako například estery mastných kyselin, kovové soli mastných kyselin, oxid křemičitý, halogenidy kovů, solvatované halogenidy kovů, aminy, polyoxyethylen a polyoxypropylen a jejich deriváty, a sulfonáty.

Katalytické kompozice obsahující uvedenou pevnou sloučeninu, ve výhodném provedení pevnou acidickou

sloučeninu podle vynálezu, která byla specifikována výše, jsou vhodné pro použití v jakémkoliv předpolymeračním a/nebo polymeračním procesu v širokém rozsahu teplot a tlaků. Teploty se mohou pohybovat v rozmezí od -60 do až asi 280 °C, s výhodou v rozmezí od 50 do až asi 200 °C, a použité tlaky mohou být v rozmezí od 1 do až asi 500 atmosfér nebo více (0,1 až 50 MPa).

Polymerační procesy zahrnují proces prováděný v roztoku, v plynné fázi, v suspenzní fázi a proces prováděný za vysokého tlaku a jejich kombinace. Zvláště výhodná je polymerace jednoho nebo více olefinických monomerů v plynové fázi nebo polymerace v suspenzi, přičemž alespoň jedním z olefinů je ethylen nebo propylen.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je postup zaměřen na polymeraci prováděnou v roztoku, polymeraci prováděnou za vysokého tlaku, polymeraci prováděnou v plynové fázi nebo na polymeraci prováděnou v suspenzi, přičemž se polymeruje jeden nebo více monomerních olefinů obsahujících 2 až 30 atomů uhlíku, s výhodou 2 až 12 atomů uhlíku, ještě výhodněji 2 až 8 atomů uhlíku. Vynález je zvláště vhodný pro polymeraci jednoho nebo více olefinových monomerů, mezi které patří ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten a 1-decen.

Mezi další monomery použitelné v procesu podle předmětného vynálezu patří ethylenicky nenasycené monomery, diolefiny obsahující 4 až 18 atomů uhlíku, konjugované nebo nekonjugované dieny, polyeny, vinylmonomery a cyklické olefiny. Jako příklad monomerů, použitelných v procesu podle vynálezu, je možno uvést norbornen, norbornadien, izobutylen, izopren, vinylbenzocyklobutan, styreny, alkylem

substituovaný styren, etylidennorbornen, dicyklopentadien a cyklopenten, přičemž ovšem tímto výčtem není rozsah použitelných látek nijak omezen.

Podle nejvýhodnějšího provedení postupu podle vynálezu se vyrábí kopolymer ethyleny, přičemž se s ethylenem kopolymeruje procesem prováděným v plynné fázi monomer obsahující alespoň jeden alfa-olefin obsahující 4 až 15 atomů uhlíku, s výhodou obsahující 4 až 12 atomů uhlíku a nejvýhodněji 4 až 8 atomů uhlíku.

Podle jiného provedení postupu podle vynálezu se ethylen nebo propylen kopolymeruje s alespoň dvěma různými monomery, z nichž jeden může být případně dien, za účelem přípravy terpolymeru.

Podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu je postup zaměřen na polymerační proces, zejména proces prováděný v plynové fázi nebo v suspenzi, určený pro polymeraci propyleny samotného nebo s jedním nebo více monomery, mezi které je možno zahrnout ethylen a/nebo jiné olefiny obsahující 4 až 12 atomů uhlíku. Polypropylenové polymery mohou být vyrobeny za použití katalyzátorů metalocenového typu zejména s můstky spojenými velkými ligandy, jak je popsáno v patentech Spojených států amerických č. 5 296 434 a 5 278 264, které jsou zde oba uvedena jako odkazové materiály.

Zpravidla se používá polymerační proces pracující s kontinuálním recyklem, kde jednou z částí tohoto recyklového systému je reaktorový systém, přičemž cirkulující plyn, tak zvaný recykl nebo fluidizační médium, se v reaktoru zahřívá polymeračním teplem. Toto teplo se

odebírání z recyklu v jiné části okruhu pomocí vnějšího chladicího systému. Při procesu výroby polymerů v loži fluidizovaném plynem je zpravidla plynný proud obsahující jeden nebo více monomerů kontinuálně cirkulován skrze fluidní lože v přítomnosti katalyzátoru za podmínek polymerační reakce. Plynný proud se odtahuje z fluidního lože a recykluje se zpět do reaktoru. Zároveň se z reaktoru odtahuje polymerní produkt a přidává se čerstvý monomer pro nahrazení zpolymerovaného monomeru (viz například patenty Spojených států amerických č. 4 543 399, 4 588 790, 4 028 670, 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, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazové materiály).

Tlak v reaktoru při provádění procesu v plynové fázi se může měnit v rozsahu od asi 100 psig (690 kPa) do asi 500 psig (3448 kPa), s výhodou v rozmezí od asi 200 psig (1379 kPa) až do asi 400 psig (2759 kPa), nejvýhodněji v rozmezí od asi 250 psig (1724 kPa) až do asi 350 psig (2414 kPa).

Teplota v reaktoru při provádění procesu v plynové fázi se může měnit v rozmezí od asi 30 °C do asi 120 °C, s výhodou v rozmezí od asi 60 °C až do asi 115 °C, výhodněji v rozmezí od asi 70 °C až do asi 110 °C a nejvýhodněji v rozmezí od asi 70 °C až do asi 95 °C.

Mezi další procesy prováděné v plynové fázi v rámci postupu podle vynálezu je možno zahrnout celou řadu vícestupňových polymeračních procesů. Mezi procesy prováděné v plynové fázi přicházející v úvahu podle předmětného vynálezu je možno zahrnout také procesy popsané v patentech Spojených států amerických č. 5 672 242, 5 665 818,

26.02.01

5 677 375 a v evropských dokumentech EP-A 0 794 200, EP-B 0 649 992, EP-A 0 802 202 a EP-B 0 634 421, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazové materiály.

Podle jednoho z výhodných provedení je reaktor použitý podle vynálezu při provádění postupu podle vynálezu schopen vyrobit více než 500 liber polymeru za hodinu (227 kg/h) až asi 200 000 lb/h (90 900 kg/h) nebo více, s výhodou více než 1000 lb/h (455 kg/h), výhodněji více než 10 000 lb/h (4540 kg/h), ještě výhodněji více než 25 000 lb/h (11 300 kg/h), ještě výhodněji více než 35 000 lb/h (15 900 kg/h), ještě výhodněji více než 50 000 lb/h (22 700 kg/h) a nejvýhodněji více než 65 000 lb/h (29 000 kg/h) až více než 100 000 lb/h (45 500 kg/h).

Při polymeračním procesu prováděném v suspenzi se zpravidla používají tlaky v rozmezí asi 1 až asi 50 atmosfér (0,1 až 5,0 MPa) nebo dokonce vyšší, a teploty v rozmezí od 0 °C až asi 120 °C. Při polymeraci prováděné v suspenzi se tato suspenze pevných částic polymeru vytváří v kapalném polymeračním rozpouštědle, ke kterému se přidávají ethylen a komonomery a často také vodík současně s katalyzátorem. Suspenze obsahující rozpouštědlo se přerušovaně nebo kontinuálně odebírá z reaktoru, přičemž se těkavé složky separují z polymeru a recyklují se, případně po provedené destilaci, do reaktoru. Kapalným rozpouštědlem použitým v polymeračním médiu je zpravidla alkan obsahující 3 až 7 atomů uhlíku, s výhodou rozvětvený alkan. Použité médium by mělo být kapalné za podmínek polymerace a relativně inertní. V případech, kdy použitým médiem v daném polymeračním procesu je propan, musí se pracovat nad kritickou teplotou a tlakem reakčního rozpouštědla. S výhodou se jako médium používá hexan a izobutan.

Výhodnou polymerační technikou podle vynálezu je polymerace za přítomnosti částic neboli suspenzní proces, při kterém se teplota udržuje pod teplotou, při které polymer přechází do roztoku. Takováto technika je v tomto oboru z dosavadního stavu techniky známa, přičemž je podrobně popsána například v patentu Spojených států amerických č. 3 248 179, který je zde uveden jako odkazový materiál. Mezi další procesy prováděné v suspenzi je možno zahrnout procesy využívající reaktor v uzavřeném okruhu a procesy používající sestavu míchaných reaktorů zařazených v sérii, paralelně nebo kombinovaně. Jako příklad procesů prováděných v suspenzi, čímž ovšem není vynález nijak omezen, je možno uvést procesy v kontinuálně pracujícím uzavřeném okruhu nebo procesy prováděné v míchaných nádržích. Další příklady procesů prováděných v suspenzi jsou popsány v patentu Spojených států amerických č. 4 613 484, který je zde zařazen jako odkazový materiál.

Podle jednoho z provedení podle vynálezu je reaktor použitý při procesu prováděném v suspenzi podle vynálezu schopen vyrobit více než 2000 liber polymeru za hodinu (907 kg/h), s výhodou více než 5000 lb/h (2268 kg/h), výhodněji více než 10 000 lb/h (4540 kg/h). Podle dalšího provedení podle vynálezu je při procesu prováděném v suspenzi reaktor použitý při tomto postupu podle vynálezu schopen vyrobit více než 15 000 liber polymeru za hodinu (6804 kg/h), výhodněji více než 25 000 lb/h (11 300 kg/h) až asi 100 000 lb/h (45 500 kg/h).

Příklady procesů prováděných v roztoku jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 4 271 060, 5 001 205, 5 236 998 a 5 589 555, které jsou zde všechny

svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Výhodný postup podle vynálezu je proces, s výhodou proces prováděný v suspenzi nebo v plynové fázi, který se provádí v přítomnosti katalytického systému metalocenového typu s velkým ligandem podle vynálezu a v nepřítomnosti nebo v podstatě v nepřítomnosti aktivátoru, jako jsou například triethylaluminium, trimethylaluminium, tri-izobutylaluminium a tri-n-hexylaluminium a diethylaluminiumchlorid, dibutylzinek a podobně. Výhodný postup je popsán v publikované mezinárodní patentové přihlášce PCT WO 96/08520 a v patentech Spojených států amerických č. 5 712 352 a 5 763 543, které jsou zde všechny svým celým obsahem zařazeny jako odkazové materiály.

Polymery vyrobené postupem podle vynálezu mohou být použity v široké škále výrobků a konečných aplikací. Mezi polymery vyrobené postupem podle vynálezu je možno zahrnout lineární nízkohustotní polyethylen, elastomery, plastomery, vysokohustotní polyethyleny, nízkohustotní polyethyleny, polypropylen a polypropylenové kopolymery.

Tyto polymery, zpravidla polymery na bázi ethylenu, mají hustotu v rozmezí od 0,86 až do 0,97 g/cm³, s výhodou v rozmezí 0,88 až 0,965 g/cm³, výhodněji v rozmezí od 0,900 do 0,96 g/cm³, ještě výhodněji v rozmezí od 0,905 do 0,95 g/cm³, ještě výhodněji v rozmezí od 0,910 do 0,940 g/cm³, a nejvýhodněji větší než 0,915, s výhodou větší než 0,920 g/cm³ a nejvýhodněji větší než 0,925 g/cm³. Hustota je měřena podle ASTM-D-1238.

Tyto polymery vytvořené postupem podle vynálezu zpravidla mají takovou distribuci molekulové hmotnosti, že

25.02.01

poměr hmotnostního průměru molekulové hmotnosti k číselnému průměru molekulové hmotnosti (M_w/M_n) je větší než 1,5 až asi 30, zejména je větší než 2 až asi 10, výhodněji je větší než asi 2,2 a menší než asi 8, nejvýhodněji je 2,5 až 8.

Polymery podle vynálezu tedy zpravidla mají úzkou distribuci složení, vyjádřenou indexem rozsahu distribuce ve směsi CDBI (Composition Distribution Breadth Index). Další podrobnosti stanovení CDBI kopolymeru jsou každému odborníkovi pracujícímu v daném oboru z dosavadního stavu techniky známy. Viz například publikovaná mezinárodní patentová přihláška PCT WO 93/03093, zveřejněnou 18.2.1993, která je zde uvedena svým celým obsahem jako odkazový materiál.

Polymery vyrobené za pomoci katalyzátoru metallocenového typu s objemným ligandem podle vynálezu podle jednoho z provedení mají hodnotu CDBI zpravidla v rozmezí od hodnoty větší než 50% až do 100%, s výhodou až 99%, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 55% až do 85%, výhodněji v rozmezí od 60% až do 80%, ještě výhodněji hodnotu větší než 60%, ještě výhodněji větší než 65 %.

Podle jiného provedení mají polymery vyrobené za použití katalytického systému metallocenového typu s velkým ligandem podle vynálezu hodnotu CDBI menší než 50 %, výhodněji menší než 40 % a nejvýhodněji menší než 30 %.

Polymery podle vynálezu podle jednoho z provedení mají index toku taveniny (MI) nebo (I_2) měřený podle ASTM-D-1238-E v rozmezí 0,01 až 1000 dg/minutu, výhodněji v rozmezí od asi 0,01 až do asi 100 dg/minutu, ještě výhodněji v rozmezí od asi 0,1 dg/minutu až do asi 50

dg/minutu, a nejvýhodněji v rozmezí od asi 0,1 až do asi 10 dg/minutu.

Polymery podle vynálezu podle jednoho z provedení mají poměr indexů toku taveniny (I_{21}/I_2) (I_{21} je měřen podle ASTM-D-1238-F) v rozmezí od 10 až do méně než 25, s výhodou asi 15 až méně než 25.

Polymery podle vynálezu podle výhodného provedení mají poměr indexů toku taveniny (I_{21}/I_2) (I_{21} je měřen podle ASTM-D-1238-F) s výhodou větší než 25, výhodněji větší než 30, ještě výhodněji větší než 40 a ještě výhodněji větší než 50, nejvýhodněji větší než 65. Podle jednoho z provedení podle vynálezu může mít polymer podle vynálezu úzkou distribuci molekulové hmotnosti a širokou distribuci složení nebo naopak, přičemž se může jednat o polymery popsané v patentu Spojených států amerických č. 5 798 427, který je zde uveden jako odkazový materiál.

Podle dalšího provedení se postupem podle vynálezu vyrábějí polymery na bázi propylenu. Mezi tyto polymery je možno zahrnout ataktický polypropylen, izotaktický polypropylen, hemi-izotaktický a syndiotaktický polypropylen. Mezi další propylenové polymery je možno zařadit propylenové blokové nebo impaktní kopolymery. Propylenové polymery těchto typů jsou v tomto oboru z dosavadního stavu techniky dobře známy, viz například patenty Spojených států amerických č. 4 794 096, 3 248 455, 4 376 851, 5 036 034 a 5 459 117, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazové materiály.

Polymery podle vynálezu mohou být míseny nebo společně extrudovány společně s jakýmkoliv jiným polymerem. Jako

příklad jiných polymerů, čímž ovšem není předmětný vynález nijak omezen, je možno uvést lineární nízkohustotní polyethyleny vyrobené pomocí běžně prováděného a známého katalytického procesu používajícího katalyzátor Ziegler-Natta nebo katalyzátor metallocenového typu s objemným ligandem, elastomery, plastomery, vysokotlaký nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethyleny, polypropyleny a podobně.

Polymery vyrobené podle vynálezu a jejich směsi jsou vhodné pro jakékoliv tvarování, například výroba fólií, desek, extrudování a ko-extrudování vláken, tvarování vyfukováním, tvarování vstřikováním a odstředivým tvářením. Fólie zahrnují vyfukované nebo lité fólie tvarované koextrudováním nebo laminováním, vhodné jako smršťovací fólie, lepicí fólie, napínací fólie, těsnící fólie, orientované fólie, pro balení potravin, pro velkoobjemové vaky, pytle pro různé zboží, pro balení pečárenských nebo mrazírenských výrobků, pro balení lékařských výrobků, pro průmyslové krycí vrstvy, membrány atd., dále pro aplikace přicházející i nepřicházející do styku s potravinami. Vlákná zahrnují vlákna vyrobená odstředivým zvlákňováním z taveniny nebo z roztoku nebo vyfukováním taveniny, vlákna pro použití v tkané nebo netkané formě pro výrobu filtrů, pláten, lékařských oděvů, geotextilií atd. Extrudované výrobky zahrnují lékařské trubice, dráty a povlaky kabelů, geomembrány a krycí vrstvy pro vodní jímky. Tvarované výrobky zahrnují jednovrstvové a vícevrstvé konstrukce ve formě lahví, nádrží, velkých dutých výrobků, tuhých nádob na jídlo a hraček atd.

Příklady provedení vynálezu

Postup podle předmětného vynálezu a jeho výhody budou blíže objasněny s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu.

Katalyzátor

Polymerační katalyzátor použitý v následujících příkladech byl připraven pomocí následujícího postupu. Jako katalytická sloučenina metalocenového typu s objemným, můstkem spojeným ligandem byl použit dimethylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) dostupný od Albermale Corporation, Baton Rouge, Louisiana. Tato katalytická sloučenina $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ byla nanesena na nosiči, kterým byl oxid křemičitý typu Crosfield ES-70 dehydratovaný při teplotě 600 °C, mající ztrátu žíháním LOI (Loss on Ignition) přibližně 1,0 % hmotnostní. LOI byla měřena stanovením hmotnostního úbytku nosičového materiálu, který byl zahřát a udržován na teplotě asi 1000 °C po dobu asi 22 hodin. Oxid křemičitý typu Crosfield ES-70 má střední velikost částic 40 mikrometrů a je k dispozici od firmy Crosfield Limited, Warrington, GB.

První krok při výrobě katalyzátoru metalocenového typu s objemným ligandem na nosiči představuje vytvoření prekurzorového roztoku. Podle tohoto postupu bylo 460 liber (209 kilogramů) rozstřikováním vysušeného toluenu přidáno do míchaného reaktoru, načež bylo přidáno 1060 liber (482 kilogramů) methylaluminoxanu (MAO) v toluenu (dostupného od Albermale, Baton Pougé, Louisiana) o koncentraci 30%

hmotnostních. Do reaktoru bylo bylo přidáno 947 liber (430 kilogramů) toluenového roztoku dimethylsilyl-bis-(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichloridového katalyzátoru o koncentraci 2 hmotnostní procenta, a 600 liber (272 kilogramů) dodatečného toluenu. Tento prekurzorový roztok pak byl míchán při teplotě 80°F až 100°F (26,7 °C až 37,8 °C) po dobu jedné hodiny.

Během míchání výše uvedeného prekurzorového roztoku bylo k prekurzorovému roztoku pomalu přidáno při teplotě 600 °C 850 liber (386 kilogramů) dehydratovaného oxidu křemičitého Crosfield jako nosiče a směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě 80°F až 100°F (26,7 až 37,8 °C). Na konci 30 minutového míchání této směsi bylo přidáno 240 liber (109 kilogramů) roztoku N,N-bis(2-hydroxyethyl)-oktadecylaminu ($(C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2)$), dostupného jako Kemamin AS-990 od Witco Corporation, Memphis, Tennessee, v toluenu o koncentraci 10 procent hmotnostních spolu s dalšími 110 librami (50 kilogramů) oplachového toluenu a obsah reaktoru byl pak míchán po dobu 30 minut a zahříván na teplotu 175°F (79 °C). Po 30 minutách bylo aplikováno vakuum a polymerační katalytická směs byla sušena při teplotě 175°F (79 °C) po dobu 15 hodin na volně tekoucí prášek. Hmotnost tohoto finálního polymeračního katalyzátoru byla 1200 liber (544 kilogramů), přičemž obsah Zr byl 0,35 % hmotnostních a Al 12,0 % hmotnostních.

Postup

Litrový reaktor 316 SS se vzduchem poháněným míchadlem a vnějším, parou otápeným pláštěm a vnitřním teplosměnným pláštěm naplněným acetonem byl vysušen při teplotě 115 °C za současného proplachování dusíkem po dobu 30 minut. Po

ochlazení na teplotu 90 °C byl naplněn 100 gramy polyethylenu (granulovaný materiál od firmy Union Carbide DSX4810, dostupný od Union Carbide Corporation, Danbury Connecticut, na bázi Cr, hustota 0,948, $I_{10} = 10$, nestabilizovaný) za inertních podmínek a čtyřikrát natlakován na 100 psi (690 kPa) dusíkem a odvětrán. Pak byl přidán roztok obsahující 100 mikromolů tri-izobutylaluminia (TIBA) a reaktor byl utěsněn a třikrát natlakován na 100 psi (690 kPa) ethylenem a odvětrán, před uvedením reaktoru na reakční podmínky zahrnující teplotu 80 °C a tlak 107 psi (738 kPa).

Nádoba pro zavádění katalyzátoru sestávající z 1/4" (2 cm) trubice z nerezové oceli izolované mezi dvěma ventily a připojená k rezervoáru dusíku byla naplněna 60,7 miligramy polymeračního katalyzátoru na nosiči popsaného výše v dusíkem naplněném rukávovém boxu a připojena k reaktoru, po propláchnutí dusíkem. Reaktor byl pak třikrát natlakován na 100 psi (690 kPa) ethylenem a odvětrán. Pak byl reaktor uveden na teplotu 80 °C a 107 psi (738 kPa), přičemž byl do něho zaveden katalyzátor. Po 38 minutách byla teplota během 5 minut zvýšena na 100 °C a udržována na této teplotě po dobu 40 minut. Ideální acidická sloučenina pro účely těchto experimentů, viz dále, nebude mít žádný účinek na katalytickou aktivitu při teplotě 80 °C, ale zásadně snižuje katalytickou aktivitu při teplotě 100 °C.

Tabulka 1 představuje kontrolní pokusy, kde s polymeračním katalyzátorem nebyla použita žádná acidická sloučenina. Kontrolní pokusy ilustrují, že bez acidické sloučeniny je katalytická aktivita v oblasti vyšších teplot, v těchto příkladech při 100 °C, podstatná.

T A B U L K A 1

Příklad	Kyselina	Aktivita ¹	Zbytek (%)	Zvýšení 80°C	Zvýšení 100°C	Zvýšení 100°C/80°C	% snížení rychlosti/ 20 minut
1	ne	11847	8%	14,9	31,3	2,1	-11%
2	ne	10595	6%	15,1	26,4	1,8	1%
3	ne	13120	9%	47,9	30,3	1,7	-6%
4	ne	12401	28%	7,9	32,3	1,8	0%
5	ne	12461	26%	16,2	31,5	1,9	-18%
6	ne	12461	18%	18,7	30,9	1,7	-6%
7	ne	14219	15%	16,5	36,4	2,2	4%
průměr		12443	16%	16,7	31,3	1,9	-5%
standardní odchylka		1110	9%	1,5	3,0	0,2	8%

¹ Aktivita měřena v gramech polyethylenu/mmol Zr/hodinu/100 psi (690 kPa) ethylenu

P ř í k l a d y 8, 9 a 10

Podle tohoto postupu bylo 45 miligramů kyseliny L-jablečné přidáno do nádoby pro zavedení katalyzátoru a nastříkována pod tlakem dusíku po dobu 20 minut při teplotě 80 °C.

V následující tabulce č. 2 je ilustrován účinek vyšších teplot. Podíl zbytku byl rovněž snížen, což naznačuje zlepšení kontinuity.

T A B U L K A 2

Příklad	Kyselina	Aktivita ¹	Zbytek (%)	Zvýšení 80°C	Zvýšení 100°C	Zvýšení 100°C/80°C	% snížení rychlosti/ 20 minut
8	L-jablečná	7213	5%	13,40	15,52	1,16	-5%
9	L-jablečná	8287	1%	12,96	22,25	1,72	0%
10	L-jablečná	13629	1%	13,88	30,82	2,22	-8%

¹ Aktivita měřena v gramech polyethylenu/mmol Zr/hodinu/100 psi (690 kPa) ethylenu

P ř í k l a d y 11 a 12

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že kyselina L-jablečná byla smíšena s polymeračním katalyzátorem. Toto provedení ilustruje, že rozdílný způsob přidávání kyseliny je rovněž efektivní.

P ř í k l a d y 13 až 15

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byla použita kyselina glutarová. Toto provedení ilustruje to, že jiná kyselina je rovněž účinná při snižování rychlosti polymerace při teplotě 100 °C.

P ř í k l a d 16

25.02.01

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 13 s tím rozdílem, že bylo použito pouze 23 miligramů kyseliny. Toto provedení ilustruje skutečnost, že míra inaktivování je kontrolována množstvím použité kyseliny.

P ř í k l a d 17

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 13 s tím rozdílem, že byla kyselina glutarová smíchána s polymerizačním katalyzátorem. Toto provedení ilustruje možnost jiného způsobu přidávání kyseliny.

P ř í k l a d 18

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 16 s tím rozdílem, že glutarová kyselina se smísí s polymerizačním katalyzátorem. Opět i v tomto případě je ilustrován jiný způsob přidávání kyseliny.

P ř í k l a d 19

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byla použita kyselina 3-methyladipová. Tento příklad ilustruje použití jiné kyseliny, která účinným způsobem snižuje rychlost polymerace při teplotě 100 °C.

P ř í k l a d 20

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byla použita kyselina 4-oktyloxybenzoová, což ilustruje použití odlišné kyseliny k účinnému snížení polymerizační rychlosti při

teplotě 100 °C.

T A B U L K A 3

Příklad	Kyselina	Aktivita ¹	Zbytek (%)	Zvýšení 80°C	Zvýšení 100°C	Zvýšení 100°C/80°C	% snížení rychlosti/ 20 minut
11	L-jablečná	5542	2%	11,27	12,27	1,09	--
12	L-jablečná	9300	2%	14,01	19,77	1,41	--
13	glutarová	6026	5%	13,52	10,17	0,75	5%
14	glutarová	6781	5%	14,26	11,83	0,83	12%
15	glutarová	8650	3%	13,65	18,44	1,35	10%
16	glutarová	10053	2%	15,84	20,92	1,32	8%
17	glutarová	7827	2%	12,82	13,62	1,06	--
18	glutarová	8979	2%	15,12	16,90	1,12	-6%
19	3-methyl- adipová	6555	9%	14,62	9,88	0,68	2%
20	4-oktyl- oxybenzoová	8445	5%	15,68	19,94	1,27	-10%

¹ Aktivita měřena v gramech polyethylenu/mmol Zr/hodinu/100 psi (690 kPa) ethylenu

P ř í k l a d 21

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byl použit Irganox 565 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York). Tento postup ilustruje skutečnost, že odlišné chemické látky mohou efektivním způsobem snižovat rychlost polymerace při

teplotě 100 °C

P ř í k l a d 22

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byl použit xylitol. Tento postup ilustruje skutečnost, že odlišné chemické látky mohou efektivním způsobem snižovat polymerizační rychlost při teplotě 100 °C

P ř í k l a d 23

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byl použit pentaerythritoltetrabenzoát. Tento postup ilustruje skutečnost, že odlišné chemické látky mohou efektivním způsobem snižovat polymerizační rychlost při teplotě 100 °C

P ř í k l a d 24

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 8 s tím rozdílem, že místo kyseliny L-jablečné byl použit hydrochinon-bis(2-hydroxyethyl)ether. Tento postup ilustruje skutečnost, že odlišné chemické látky mohou efektivním způsobem snižovat polymerizační rychlost při teplotě 100 °C

T A B U L K A 4

Příklad	Kyselina	Aktivita ¹	Zbytek (%)	Zvýšení 80°C	Zvýšení 100°C	Zvýšení 100°C/80°C	% snížení rychlosti/ 20 minut
21	Irganox						
	565	11096	5%	17,64	22,38	1,27	9%
22	xylytol	5586	5%	11,10	9,90	16%	
23	pentaerythritol- tetrabenzoát						
		2295	4%	25,94	24,93	1,56	-7%
24	hydrochinon- bis(2-hydroxy- ethylether						
		14610	14%	20,20	31,55	1,55	-4%

¹ Aktivita měřena v gramech polyethylenu/mmol Zr/hodinu/100 psi (690 kPa) ethylenu

Ačkoliv vynález byl popsán a ilustrován za pomoci konkrétních provedení, každému odborníkovi pracujícím v daném oboru je zřejmé, že vynález poskytuje možnosti, které zde nezbytně nemusely být popsány. Například se předpokládá, že při polymeračním procesu mohou být použity různé kombinace acidických sloučenin v závislosti na vyráběném produktu. Rovněž mohou být použity dva nebo více

28.02.01

polymeračních reaktorů, zařazených v sérii nebo paralelně, proces je možno provádět v suspenzi nebo v plynné fázi, přičemž mohou být použity různé kombinace acidických sloučenin. Kromě toho může být pevná acidická sloučenina použita v oblasti za reaktorem pro deaktivaci polymeru odtahovaného z polymeračního reaktoru. Také mohou být podle vynálezu použity dva nebo více polymeračních katalyzátorů v kombinaci s acidickou látkou. Proto je rozsah vynálezu určen výlučně nároky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalytická kompozice vyznačující se tím, že obsahuje polymerační katalyzátor a pevnou sloučeninu, která při specifické teplotě podléhá fázové přeměně, která deaktivuje katalytickou kompozici.

2. Katalytická kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že fázová přeměna je přeměna z pevné látky na kapalinu.

3. Katalytická kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že tato specifická teplota je vyšší než polymerační teplota.

4. Katalytická kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerační katalyzátor je na nosiči.

5. Katalytická kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že pevná sloučenina má hmotnostní úbytek, měřený termogravimetrickou analýzou při teplotě 80 °C za 20 minut, menší než 20 hmotnostních procent.

6. Katalytická kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že pevná sloučenina má dielektrickou konstantu větší než 2.

7. Katalytická kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že pevná sloučenina je acidickou sloučeninou.

8. Katalytická kompozice podle nároku 7, vyznačující se tím, že acidická sloučenina má alespoň jednu OH-funkční

skupinu.

9. Katalytická kompozice podle nároku 7, vyznačující se tím, že acidická sloučenina je kyselina L-jablečná.

10. Katalytická kompozice podle nároku 7, vyznačující se tím, že acidická sloučenina je Bronstedova kyselina.

11. Způsob polymerace olefinu (nebo olefinů) v přítomnosti polymeračního katalyzátoru a pevné sloučeniny v reaktoru při pracovní teplotě, vyznačující se tím, že tato pevná látka mění fázi při teplotě nad provozní teplotou a účinnost polymerizačního katalyzátoru polymerizovat olefin (nebo olefiny) se snižuje.

12. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že uvedená pevná sloučenina mění fázi při teplotě větší než je polymerační teplota.

13. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že pevná sloučenina je acidickou sloučeninou, která má alespoň jednu OH-funkční skupinu.

14. Způsob podle nároku 13, vyznačující se tím, že acidickou sloučeninou je kyselina L-jablečná.

15. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že polymerační katalyzátor je na nosiči.

16. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že polymerační katalyzátor obsahuje katalytickou sloučeninu metallocenového typu s objemným ligandem.

17. Způsob kontinuální polymerace jednoho nebo více olefinů v přítomnosti polymeračního katalyzátoru v reaktoru za podmínek polymerace, vyznačující se tím, že proces zahrnuje kroky

- (a) zavedení polymeračního katalyzátoru do reaktoru, a
- (b) zavedení pevné sloučeniny, přičemž tato pevná sloučenina podléhá fázově přeměně na kapalnou sloučeninu při teplotě nad polymerizační teplotou.

18. Postup podle nároku 17, vyznačující se tím, že stupně (a) a (b) se provádí současně.

19. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že pevná sloučenina a polymerizační katalyzátor se spojují před zavedením do reaktoru.

20. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že pevnou sloučeninou je acidická sloučenina.

21. Způsob podle nároku 20, vyznačující se tím, že acidická sloučenina má alespoň jednu OH-funkční skupinu.

22. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že polymerační katalyzátor zahrnuje katalytickou sloučeninu metalocenového typu s objemným ligandem a aktivátor.

23. Katalytická kompozice vyznačující se tím, že obsahuje katalytickou sloučeninu metalocenového typu s objemným ligandem, aktivátor, nosič a pevnou acidickou sloučeninu.

24. Katalytická kompozice podle nároku 23, vyznačující se tím, že acidickou sloučeninou je Bronstedova kyselina.

25. Katalytická kompozice podle nároku 17, vyznačující se tím, že se tato katalytická kompozice zahřívá na teplotu vyšší než 65 °C, přičemž pevná acidická sloučenina tvoří kapalinu.

26. Katalytická kompozice podle nároku 17, vyznačující se tím, že katalytická kompozice je zahřáta teplem polymeračního procesu na teplotu vyšší než je pracovní teplota procesu.

27. Způsob přípravy katalytické kompozice vyznačující se tím, že zahrnuje kroky
(a) smísení polymeračního katalyzátoru s aktivátorem,
(b) přidání pevné polární sloučeniny,
přičemž během této přípravy je tato pevná polární sloučenina nereaktivní.

28. Způsob podle nároku 27, vyznačující se tím, že pevnou polární sloučeninou je acidická sloučenina.

29. Způsob podle nároku 27, vyznačující se tím, že dále zahrnuje krok přidání nosiče.

30. Způsob podle nároku 27, vyznačující se tím, že po provedení kroku (a) se směs polymeračního katalyzátoru a aktivátoru spojí s nosičem.

31. Způsob podle nároku 27, vyznačující se tím, že pevná polární sloučenina je nad polymerační teplotou nereaktivní.

32. Způsob podle nároku 27, vyznačující se tím, že

25.02.01

polymeračním katalyzátorem je sloučenina metallocenového typu s objemným ligandem.

33. Způsob polymerace jednoho nebo více olefinů v přítomnosti katalytické kompozice v reaktoru pracujícím při polymerační teplotě a polymeračním tlaku pro vytvoření polymerního produktu, vyznačující se tím, že tento postup zahrnuje alespoň jednu fázovou přeměnu pevné polární sloučeniny na v podstatě kapalný stav při teplotě nad polymerační teplotou.

34. Způsob polymerace podle nároku 33, vyznačující se tím, že pevnou polární sloučeninou je acidická sloučenina, která má přinejmenším jednu OH-funkční skupinu.

35. Způsob polymerace podle nároku 33, vyznačující se tím, že polymerizační teplota se pohybuje v rozmezí od 65 °C do 120 °C.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka