PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:
2001 -4143

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 F 10/00
C 08 F 4/76

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.05.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.05.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/312878**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.06.2002**
(Věstník č. 6/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/US00/13312**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/69922**

(71) Přihlašovatel:
UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC, Houston, TX, US;
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Cambridge, MA, US;

(72) Původce:
McConville David H., Houston, TX, US;
Schrock Richard R., Winchesteer, MA, US;

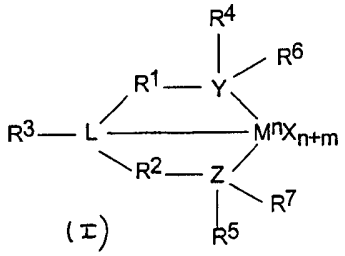
(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob polymerace a sloučeniny tvořící aktivní složku katalyzátorů používaných při tomto způsobu

(57) Anotace:

Sloučenina níže uvedeného obecného vzorce I způsob polymerace, který zahrnuje smíchávání olefinu v plynné fázi nebo v suspenzi s aktivačním činidlem, nosičem a sloučeninou obecného vzorce I, při kterém se používá katalyzátorový systém pro polymeraci olefinů, jež zahrnuje aktivační činidlo, nosič a sloučeninu přechodného kovu obecného vzorce I, ve kterém M je kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků; X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny; n je oxidační stav kovu M; m je formální náboj ligandu YZL; Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků; Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků; L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků; R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny; R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu; R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu nebo polycyklický systém; a R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu nebo heteroatom obsahující skupinu.



(I)

CZ 2001 - 4143 A3

2001-4143

16.11.01

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
Antonínská 2

Způsob polymerace a sloučeniny tvořící aktivní složku katalyzátorů používaných při tomto způsobu

Oblast techniky

Předmětný vynález se týká katalyzátorů pro polymeraci olefinů, které obsahují atom kovu vázaný k alespoň dvěma atomům z 15. skupiny periodické soustavy prvků a použití těchto katalyzátorů při výrobě polyolefinů polymerací v plynné fázi nebo v suspenzi.

Dosavadní stav techniky

Intenzivní komerční využití metalocenových katalyzátorů pro výrobu polyolefinů (jako metalocenové katalyzátory se označují katalytické sloučeniny přechodných kovů na bázi cyklopentadienylu) vedlo k rozšíření zájmu v oblasti vývoje nemetalocenových katalyzátorů, které by bylo možné použít při homogenní katalýze, zejména pak při hospodárném způsobu polymerace v plynné fázi nebo v suspenzi. Tato oblast představuje víc než jen akademický zájem, protože nové, nemetalocenové katalyzátory používané při polymeraci v plynné fázi nebo v suspenzi by mohly poskytnout snazší a hospodárnější cestu k produktům, které jsou v současné době již dostupné, a rovněž by mohly poskytnout možnost přípravy takových produktů a možnost provedení takových způsobů výroby, které překračují možnosti dané použitím metalocenových katalyzátorů při polymeraci v plynné fázi nebo v suspenzi.

V oblasti nemetalocenových katalyzátorů pro výrobu polyolefinů se největší pozornosti dostává aniontovým,

multidentátním heteroatomovým ligandům. Skupina významných bidentátních aniontových ligandů, které tvoří aktivní katalyzátory polymerace, zahrnuje ligandy obsahující skupiny N-N$^-$ a N-O$^-$. Jako příklad tohoto typu nemetalocenových katalyzátorů je možné uvést amidopyridiny (viz. Kempe, R., *„Aminopyridinato Ligands - New Directions and Limitations"*, *sborník 80th Canadian Society for Chemistry Meeting*, Windsor, Ontario, Kanada, 1.-4. červen 1997; Kempe, R. a spolupracovníci, *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 6742). Podobně je zajímavá poměrně nedávná publikace týkající se katalyzátorů na bázi hydroxychinolinů, které jsou vhodné pro výrobu polyolefinů, a to i přesto, že katalytická aktivita těchto hydroxychinolinových katalyzátorů je nízká (viz. publikace Bei, X.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F., *Organometallics* 1997, *16*, 3282).

Schrock a spolupracovníci popsali v patentu Spojených států amerických číslo US 5,889,128 způsob polymerace olefinů v roztoku, který zahrnoval použití iniciátorů obsahujících atom kovu a ligand obsahující dva atomy z 15. skupiny periodické soustavy prvků a atom ze 16. skupiny periodické soustavy prvků nebo tři atomy z 15. skupiny periodické soustavy prvků. Konkrétně je v uvedeném patentu v příkladech 9 a 10 popsán způsob polymerace ethylenu v roztoku s použitím $\{[NON]ZrMe\}[MeB(C_6F_5)_3]$ nebo $\{[NON]ZrMe(PhNMe_2)]\}[B(C_6F_5)_3]$.

Ve zveřejněné evropské patentové přihlášce číslo EP 893 454 jsou popsány sloučeniny na bázi amidů přechodných kovů, které nejsou naneseny na žádném nosiči a které se používají spolu s aktivačními činidly pro polymeraci olefinů v roztoku.

V publikaci Repo a spolupracovníci, *Macromolecules* 1997, *30*, 171-175 bylo popsáno použití směsi ethylenbis(salicyliden-iminato)zirkoniumdichloridu a methylalumoxanu pro polymeraci ethylenu, přičemž uvedená směs se používala jak nanesená na vhodný nosič, tak bez nosiče.

V dané oblasti techniky tedy existuje poptávka po způsobu polymerace v plynné fázi nebo v suspenzi, kterým by bylo možné vyrábět polyolefiny pomocí nových a různých katalyzátorových systémů nanesených na vhodném nosiči.

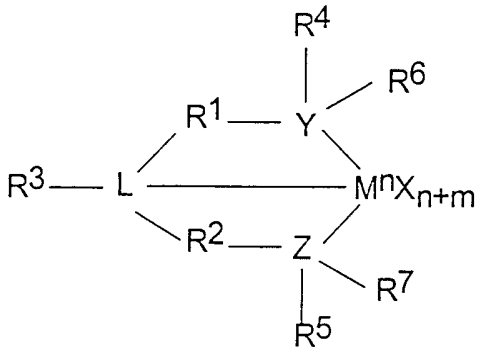
Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je katalytická sloučenina a katalyzátorový systém zahrnující vhodný nosič, aktivační činidlo a katalytickou sloučeninu obsahující kov.

Jedním aspektem předmětného vynálezu je katalyzátorový systém zahrnující nosič, aktivační činidlo a katalytickou sloučeninu obsahující kov, která obsahuje kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků, který je vázaný k alespoň jedné aniontové odstupující skupině a rovněž k alespoň dvěma atomům z 15. skupiny periodické soustavy prvků, z nichž alespoň jeden je vázaný také k atomu z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků, a to prostřednictvím další skupiny, kterou může být uhlovodíková skupina obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, skupina obsahující heteroatom, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor nebo halogen, přičemž uvedený atom z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků nemusí také být vázán k žádné skupině, nebo může být vázán k atomu vodíku, ke skupině obsahující atom ze 14. skupiny periodické

soustavy prvků, k halogenu nebo ke skupině obsahující heteroatom, přičemž zároveň oba uvedené atomy z 15. skupiny periodické soustavy prvků jsou rovněž vázány k cyklické skupině a mohou být případně vázány k vodíku, halogenu heteroatomu nebo hydrokarbylové skupině nebo ke skupině obsahující heteroatom.

Dalším aspektem předmětného vynálezu je způsob polymerace olefinů v plynné fázi nebo v suspenzi, který zahrnuje použití katalyzátorového systému pro polymeraci olefinů, jež zahrnuje aktivační činidlo, nosič a sloučeninu přechodného kovu obecného vzorce (I)



(I)

kde

M je přechodný kov ze 3. až 12. skupiny periodické soustavy prvků nebo kov ze 13. nebo 14. skupiny periodické soustavy prvků;

X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny;

n je oxidační stav kovu M;

m je formální náboj ligandu YZL;

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu nebo heteroatom obsahující skupinu.

Výrazem „formální náboj ligandu YZL" se v tomto textu rozumí náboj celého ligandu bez uvedeného kovu a odstupujících skupin X.

Výrazem „R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny" se rozumí, že skupiny R^1 a R^2 mohou být k sobě vázány přímo nebo prostřednictvím dalších skupin.

Uvedené aktivační činidlo je výhodně vybrané ze skupiny zahrnující alkylhliník, alumoxanovou skupinu, modifikovaný alumoxan, nekoordinující anion, boran, borát nebo směs uvedených látek.

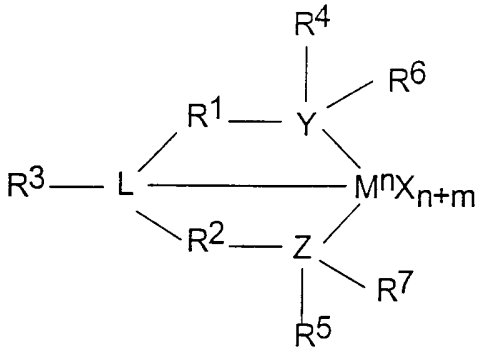
Dalším aspektem předmětného vynálezu je katalytická látka obsahující sloučeninu přechodného kovu výše uvedeného obecného vzorce (I).

Vynález bude podrobněji popsán v následujících odstavcích.

Předmětem tohoto vynálezu je katalytická látka (dále označovaná také jako kovový katalyzátor) a katalyzátorový systém zahrnující nosič, aktivační činidlo a uvedený kovový katalyzátor. Kovový katalyzátor podle tohoto vynálezu vykazuje zcela neočekávatelnou schopnost být nejprve imobilizován na nosič a následně aktivován aktivačním činidlem a zcela neočekávatelnou odolnost a katalytickou aktivitu po nanesení na nosič a aktivaci.

16.11.01

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu se uvedené aktivační činidlo mísí se sloučeninou obecného vzorce (I):



(I)

kde

M je přechodný kov ze 3. až 12. skupiny periodické soustavy prvků nebo kov ze 13. nebo 14. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně kov ze 4., 5., nebo 6. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně zirkonium nebo hafnium;

X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny, výhodně atom vodíku, hydrokarbylová skupina, heteroatom nebo halogen;

n je oxidační stav kovu M, výhodně +3, +4 nebo +5, výhodně +4;

m je formální náboj ligandu YZL, výhodně 0, -1, -2 nebo -3, výhodně -2;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně dusík;

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně dusík nebo fosfor;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně dusík nebo fosfor;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, která obsahuje až 20 atomů uhlíku, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, výhodně uhlovodíkovou skupinu obsahující od 2 do 6 atomů uhlíku, výhodně alkylovou skupinu obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku, arylovou skupinu nebo aralkylovou skupinu, výhodně lineární, rozvětvenou nebo cyklickou alkylovou skupinu obsahující od 2 do 20 atomů uhlíku, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu, vodík, halogen, heteroatom obsahující skupinu, výhodně lineární, cyklickou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, výhodněji není skupina R^3 přítomna nebo představuje atom vodíku;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu, cyklickou aralkylovou skupinu, substituovanou cyklickou aralkylovou skupinu nebo polycyklický systém, který výhodně obsahuje až

20 atomů uhlíku, výhodně od 3 do 10 atomů uhlíku, výhodněji představují skupiny R^4 a R^5 nezávisle na sobě uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, arylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku nebo aralkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu, výhodně lineární, cyklickou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, výhodněji nejsou skupiny R^6 a R^7 přítomny.

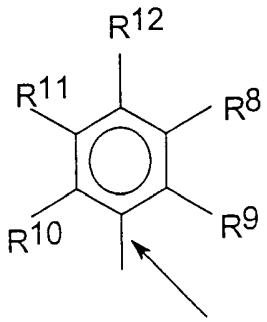
Aralkylovou skupinou se v tomto textu rozumí substituovaná arylová skupina.

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu je skupina L vázaná k jedné ze skupin Y nebo Z a jedna ze skupin R^1 nebo R^2 je vázaná ke skupině L, avšak ne ke skupině Y nebo Z.

V jiném provedení tohoto vynálezu skupiny R^3 a L netvoří heterocyklický kruh.

Ve výhodném provedení představují skupiny R^4 a R^5 nezávisle na sobě skupinu obecného vzorce (II)

16.11.01



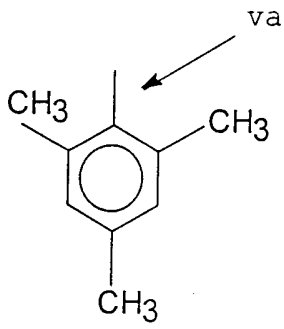
(II)

kde

R^8 až R^{12} jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující vodík, alkylovou skupinu obsahující od 1 do 40 atomů uhlíku, heteroatom, heteroatom obsahující skupinu, která obsahuje až 40 atomů uhlíku, výhodně lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, výhodně methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, nebo butylovou skupinu, přičemž jakékoli dvě skupiny R mohou tvořit cyklickou a/nebo heterocyklickou skupinu, přičemž uvedené cyklické skupiny mohou být aromatické.

Výhodně jsou skupiny R^9, R^{10} a R^{12} nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, nebo butylovou skupinu, přičemž ve výhodném provedení představují skupiny R^9, R^{10} a R^{12} methylové skupiny a skupiny R^8 a R^{11} představují atomy vodíku.

Ve zvlášť výhodném provedení předmětného vynálezu představují obě skupiny R^4 a R^5 skupiny vzorce (III)



(III).

Při tomto provedení je M výhodně zirkonium nebo hafnium, výhodněji zirkonium; každá ze skupin L, Y a Z představuje atom dusíku; každá ze skupin R^1 a R^2 představuje skupinu $-CH_2CH_2-$; R^3 představuje atom vodíku; a skupiny R^6 a R^7 nejsou přítomny.

Uvedené sloučeniny obsahující kov se připravují známými postupy, jako je například způsob popsaný v patentu Spojených států amerických číslo US 5,889,128 a v odkazových materiálech citovaných v tomto patentu, přičemž obsah všech těchto dokumentů je zahrnut v tomto textu jako odkazový materiál. Výhodný způsob přímé syntézy uvedených sloučenin zahrnuje reakci neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

kde

M je kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

n je oxidační stav kovu M;

X je aniontová skupina, jako je halogenid,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, jako je ether, toluen, xylen, benzen, dichlormethan a/nebo hexan nebo jiné rozpouštědlo, jehož teplota varu je vyšší než 60 °C, při teplotě v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 150 °C (výhodně při teplotě v rozmezí od 20 °C do 100 °C), výhodně po dobu 24 hodin nebo více a následnou reakci uvedené reakční směsi s přebytkem (jako jsou čtyři ekvivalenty) alkylačního činidla, jako je methylmagnesiumbromid v etheru. Vzniklé soli hořčíku se z reakční směsi odstraňují filtrací a vzniklý komplex kovu se izoluje standardním postupem.

Ve výhodném provedení je předmětem tohoto vynálezu také způsob výroby sloučeniny kovu, který zahrnuje reakci neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

kde

M je kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

n je oxidační stav kovu M;

X je aniontová odstupující skupina,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, při teplotě přibližně 20 °C nebo vyšší, výhodně při teplotě v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 100 °C, a následnou reakci reakční směsi s přebytkem alkylačního činidla a izolaci

vzniklého kovového komplexu. Ve výhodném provedení se používá rozpouštědlo, jehož teplota varu je vyšší než 60 °C, jako je ether, toluen, xylen, benzen, dichlormethan a/nebo hexan.

Dalším aspektem předmětného vynálezu je způsob přípravy kovového aduktu, který zahrnuje reakci neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

kde

M je zirkonium nebo hafnium;

n je oxidační stav kovu M;

X je halogen,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, při teplotě přibližně 20 °C nebo vyšší, výhodně při teplotě v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 100 °C, a izolaci vzniklého kovového aduktu.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je reakční produkt neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

kde

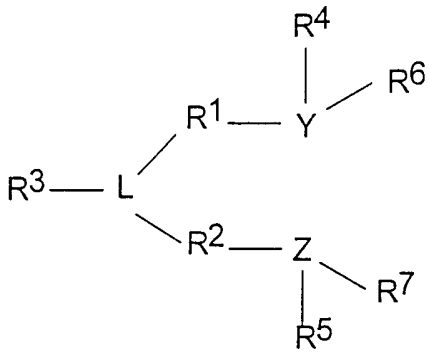
M je zirkonium nebo hafnium;

n je oxidační stav kovu M;

X je aniontová odstupující skupina,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, při teplotě přibližně 20 °C nebo vyšší, výhodně při teplotě v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 100 °C.

Ve výhodném provedení tohoto vynálezu je možné strukturu uvedeného neutrálního ligandu znázornit obecným vzorcem (IV):



(IV)

kde

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně dusík nebo fosfor;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně dusík nebo fosfor;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně dusík;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu,

křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu, nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu, nebo heteroatom obsahující skupinu.

Sloučeniny přechodných kovů popsané v tomto textu se výhodně smíchávají s jedním nebo více aktivačními činidly za vzniku katalyzátorového systému pro polymeraci olefinu. Skupina výhodných aktivačních činidel zahrnuje alkylaluminiové sloučeniny (jako je diethylaluminiumchlorid), alumoxany, modifikované alumoxany, nekoordinující anionty, nekoordinující anionty kovů ze 13. skupiny periodické soustavy prvků nebo metaloidové anionty, borany, boráty a podobně. Do rozsahu tohoto vynálezu spadá použití alumoxanu nebo modifikovaného alumoxanu jakožto aktivačního činidla a/nebo rovněž použití ionizujících aktivačních činidel, neutrálních nebo iontových, jako je tri(n-butyl)amoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borový

prekurzor nebo trisperfluorfenylborový prekurzor, které ionizují neutrální metalocenovou sloučeninu. Skupina dalších sloučenin vhodných pro použití podle tohoto vynálezu zahrnuje trifenylbor, triethylbor, tri-n-butylamoniumtetraethylborát, triarylboran apod. Rovněž vhodné pro použití podle předmětného vynálezu jsou aluminátové soli.

Existuje mnoho způsobů přípravy alumoxanu a modifikovaných alumoxanů, přičemž jako konkrétní příklad takovéhoto způsobu je možné uvést postupy popsané v patentech Spojených států amerických číslo US 4,665,208; US 4,952,540; US 5,091,352; US 5,206,199; US 5,204,419; US 4,874,734; US 4,924,018; US 4,908,463; US 4,968,827; US 5,308,815; US 5,329,032; US 5,248,801; US 5,235,081; US 5,157,137; US 5,103,031; US 5,391,793; US 5,391,529; US 5,693,838; US 5,731,253 a US 5,731,451, ve zveřejněných evropských patentových přihláškách číslo EP-A-0 561 476, EP-A-0 594 218, v evropském patentu číslo EP-B1-0 279 586 a ve zveřejněné mezinárodní přihlášce číslo WO 94/10180, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady, přičemž všechny výše jmenované dokumenty jsou zde zahrnuty jako odkazový materiál.

Ionizující sloučeniny mohou obsahovat aktivní vodík, nebo jakýkoli jiný kation, který je přidružený, ale ne koordinovaný nebo pouze slabě koordinovaný ke zbývajícímu iontu uvedené ionizující sloučeniny. Takovéto sloučeniny a jim podobné byly popsány ve zveřejněných evropských patentových přihláškách číslo EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP -A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 a EP-A-0 277 004, v patentech Spojených států amerických číslo US 5,153,157; US 5,198,401; US 5,066,741; US 5,206,197;

US 5,241,025; US 5,387,568; US 5,384,299 a US 5,502,124 a v přihlášce patentu Spojených států amerických sériového čísla 08/285,380, podané dne 3. srpna 1994, přičemž obsah všech výše citovaných dokumentů je zde zahrnut jako odkazový materiál. Skupina dalších aktivačních činidel zahrnuje činidla popsaná ve zveřejněné mezinárodní přihlášce číslo WO 98/07515, jako je například (2,2',2''-nonafluorbifenyl)fluoraluminát, přičemž obsah uvedené přihlášky je zde zahrnut jakožto odkazový materiál. Předmětný vynález rovněž zahrnuje použití směsí aktivačních činidel, jako jsou například směsi alumoxanů a ionizujících aktivačních činidel, které byly popsány například ve zveřejněných mezinárodních přihláškách číslo WO 94/07928 a WO 95/14044 a v patentech Spojených států amerických číslo US 5,153,157 a US 5,453,410, přičemž obsah všech těchto dokumentů je zde zahrnut jakožto odkazový materiál. Jako aktivační činidlo podle předmětného vynálezu je rovněž možné použít různé způsoby aktivace, jako je působení záření a podobně.

Obvykle se sloučenina přechodného kovu podle tohoto vynálezu směšuje s uvedeným aktivačním činidlem v poměru od přibližně 1000:1 do přibližně 0,5:1. Ve výhodném provedení se sloučenina přechodného kovu podle tohoto vynálezu směšuje s uvedeným aktivačním činidlem v poměru od přibližně 300:1 do přibližně 1:1, výhodně v poměru od přibližně 10:1 do přibližně 1:1. V případě boranů, borátů, aluminátů apod. je uvedený poměr výhodně od přibližně 1:1 do přibližně 10:1, zatímco v případě alkylaluminiových sloučenin (jako je diethylaluminiumchlorid ve směsi s vodou) je uvedený poměr výhodně od přibližně 0,5:1 do přibližně 10:1.

Způsob polymerace podle předmětného vynálezu

Katalyzátory a katalyzátorové systémy, které byly popsány výše, jsou vhodné pro použití při způsobu polymerace podle tohoto vynálezu. Způsob polymerace podle předmětného vynálezu zahrnuje polymeraci v roztoku, v plynné fázi nebo v suspenzi nebo kombinaci těchto postupů, nejvýhodněji však polymeraci v plynné fázi nebo v suspenzi.

Jedním z aspektů předmětného vynálezu jsou polymerační nebo kopolymerační reakce v suspenzi nebo v plynné fázi, které zahrnují polymeraci jednoho nebo více monomerů obsahujících od 2 do 30 atomů uhlíku, výhodně od 2 do 12 atomů uhlíku a výhodněji od 2 do 8 atomů uhlíku. Způsob podle předmětného vynálezu je zvlášť vhodný pro kopolymerační reakce zahrnující polymeraci jednoho nebo více olefinů vybraných ze skupiny zahrnující ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten, 1-decen, 3-methyl-1-penten, 3,3,5-trimethyl-1-hexen a cyklické olefiny nebo směsi uvedených látek. Skupina dalších monomerů může zahrnovat vinylové monomery, diolefiny, jako jsou dieny, polyenové monomery, norbornenové monomery, norbornadienové monomery. Výhodně se podle předmětného vynálezu vyrábí kopolymer ethylenu a alespoň jednoho komonomeru vybraného ze skupiny zahrnující α-olefiny obsahující od 4 do 15 atomů uhlíku, výhodně od 4 do 12 atomů uhlíku, výhodněji od 4 do 8 atomů uhlíku a nejvýhodněji od 4 do 7 atomů uhlíku. Při jiném provedení tohoto vynálezu je možné polymerovat nebo kopolymerovat geminálně disubstituované olefiny popsané ve zveřejněné mezinárodní přihlášce číslo WO 98/37109.

Podle dalšího provedení předmětného vynálezu se ethylen nebo propylen polymeruje s alespoň dvěma různými komonomery za vzniku terpolymeru. Skupina výhodných komonomerů podle tohoto vynálezu zahrnuje směs α-olefinových monomerů obsahujících od 4 do 10 atomů uhlíku, výhodněji od 4 do 8 atomů uhlíku, případně s alespoň jedním dienovým monomerem. Skupina výhodných terpolymerů podle předmětného vynálezu zahrnuje uvedené směsi, jako je směs ethylen/1-buten/1-hexen, směs ethylen/propylen/1-buten, směs propylen/ethylen/1-hexen, směs ethylen/propylen/norbornen a podobně.

Zvlášť výhodné provedení předmětného vynálezu se týká polymerace ethylenu a alespoň jednoho komonomeru obsahujícího od 4 do 8 atomů uhlíku, výhodně od 4 do 7 atomů uhlíku. Jako příklad těchto komonomerů lze konkrétně uvést 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a 1-okten, přičemž nejvýhodnějšími komonomery jsou 1-hexen, 1-buten a/nebo 1-okten.

Při polymeraci v plynné fázi podle tohoto vynálezu se obvykle používá kontinuální cyklus, při kterém se jedna část tohoto cyklu, tvořená reaktorovým systémem, obíhajícím proudem plynu, který se označuje jako recyklující proud nebo fluidní médium, zahřívá v uvedeném reaktoru teplem, které se uvolňuje při polymeraci. Toto teplo je odváděno z recyklující směsi v jiné části uvedeného okruhu pomocí chladicího systému, který je umístěn mimo reaktor. Při způsobu výroby polymerů v plynné fázi s fluidním ložem obvykle proud plynu obsahující jeden nebo více monomerů kontinuálně obíhá skrz fluidní lože v přítomnosti katalyzátoru a za podmínek, kdy dochází k požadované reakci. Uvedený proud plynu se odvádí z uvedeného fluidního lože a recykluje se zpět do reaktoru. Souběžně s

tímto procesem probíhá odebírání polymerního produktu z uvedeného reaktoru a nastřikování čerstvého monomeru, který nahrazuje polymerovaný monomer. (Viz. například patenty Spojených států amerických číslo US 4,543,399; US 4,588,790; US 5,028,670; US 5,317,036; US 5,352,749; US 5,405,922; US 5,436,304; US 5,453,471; US 5,462,999; US 5,616,661 a US 5,668,228, které jsou zahrnuty v tomto textu jako odkazový materiál).

Tlak v reaktoru při polymeraci v plynné fázi se může měnit v rozmezí od přibližně 69 kilopascalů (přibližně 10 psig) do přibližně 3448 kilopascalů (přibližně 500 psig), výhodně v rozmezí od přibližně 690 kilopascalů (přibližně 100 psig) do přibližně 2759 kilopascalů (přibližně 400 psig), výhodně v rozmezí od přibližně 1379 kilopascalů (přibližně 200 psig) do přibližně 2759 kilopascalů (přibližně 400 psig), výhodněji v rozmezí od přibližně 1724 kilopascalů (přibližně 250 psig) do přibližně 2414 kilopascalů (přibližně 350 psig).

Teplota v reaktoru při polymeraci v plynné fázi se může měnit v rozmezí od přibližně 30 °C do přibližně 120 °C, výhodně v rozmezí od přibližně 60 °C do přibližně 115 °C, výhodněji v rozmezí od přibližně 70 °C do přibližně 110 °C a nejvýhodněji v rozmezí od přibližně 70 °C do přibližně 95 °C.

Produktivita katalyzátoru nebo katalyzátorového systému podle předmětného vynálezu je ovlivněna parciálním tlakem hlavního monomeru. Výhodný obsah, vyjádřený v molárních procentech, hlavního monomeru podle předmětného vynálezu, tedy ethylenu nebo propylenu, výhodně ethylenu, je od přibližně 25 molárních procent do 90 molárních procent, přičemž

parciální tlak uvedeného monomeru je v rozmezí od přibližně 517 kilopascalů (přibližně 75 psia) do přibližně 2069 kilopascalů (přibližně 300 psia) což jsou obvyklé podmínky polymeračního procesu v plynné fázi.

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu je pomocí reaktoru, který se používá podle předmětného vynálezu, a způsobem podle předmětného vynálezu možné vyrábět od více než 227 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 500 lb polymeru/hodinu) do přibližně 90 900 kilogramů nebo více polymeru/hodinu (tj. přibližně 200 000 lb nebo více polymeru/hodinu), výhodně od více než 455 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 1000 lb polymeru/hodinu), výhodněji od více než 4540 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 10 000 lb polymeru/hodinu), ještě výhodněji od více než 11 300 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 25 000 lb polymeru/hodinu), ještě výhodněji od více než 15 900 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 35 000 lb polymeru/hodinu), ještě výhodněji více než 22 700 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 50 000 lb polymeru/hodinu) a výhodněji od více než 29 000 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 65 000 lb polymeru/hodinu) do více než 45 500 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 100 000 lb polymeru/hodinu).

Skupina dalších způsobů polymerace v plynné fázi podle předmětného vynálezu, které se považují za způsoby podle předmětného vynálezu, zahrnuje způsoby popsané v patentech Spojených států amerických číslo US 5,627,242; US 5,665,818 a US 5,677,375, v evropských patentových přihláškách číslo EP-A-0 794 200; EP-A-0 802 202 a v evropském patentu číslo

EP-B-634 421, přičemž obsah všech uvedených dokumentů je zde zahrnut jako odkazový materiál.

Při polymeraci v suspenzi se obvykle používá tlak v rozmezí od 103 kilopascalů do 5068 kilopascalů (tj. od přibližně 1 atmosféry do přibližně 50 atmosfér) a ještě více, přičemž teplota se pohybuje v rozmezí od 0 °C do přibližně 120 °C. Při polymeraci v suspenzi vzniká suspenze pevného, částečkovitého polymeru v kapalném polymeračním médiu obsahujícím rozpouštědlo, do kterého se přidává ethylen spolu s komonomery a katalyzátorem. Uvedená suspenze obsahující rozpouštědlo je přerušovaně nebo kontinuálně odstraňována z reaktoru, ve kterém dochází k oddělení těkavých složek od polymeru, které jsou recyklovány, případně po provedení destilace, zpět do reaktoru. Kapalným rozpouštědlem, které se používá v uvedeném polymeračním médiu, je obvykle alkan obsahující od 3 do 7 atomů uhlíku, výhodně rozvětvený alkan. Použité médium by mělo být za podmínek polymerace kapalné a relativně inertní. Pokud se používá propanové médium, musí být uvedený proces prováděn při tlaku a teplotě, které jsou vyšší než je kritická teplota a kritický tlak uvedeného reakčního rozpouštědla. Výhodně se podle tohoto vynálezu používá hexanové nebo isobutanové médium.

Podle jednoho z provedení vynálezu je jako výhodný způsob polymerace podle předmětného vynálezu označována polymerace, při které vznikají pevné částice polymeru, nebo polymerace v suspenzi, při které je udržována nižší teplota než při které by došlo k rozpuštění uvedeného polymeru. Takovéto postupy jsou v dané oblasti techniky dobře známé a byly popsány například v patentu Spojených států amerických číslo

US 3,248,179, který je zde zahrnut jako odkazový materiál. Při způsobu vytváření pevných částic polymeru je teplota výhodně udržována v rozmezí od přibližně 85 °C (přibližně 185 °F) do přibližně 110 °C (přibližně 230 °F). Při polymeraci v suspenzi se výhodně používají dvě metody, přičemž při jedné z těchto metod se používá smyčkový reaktor, zatímco při druhé z těchto metod se používá několik míchaných reaktorů zapojených do série, paralelně nebo kombinace uvedených zapojení jednotlivých reaktorů. Jako příklad způsobu polymerace v suspenzi je možné uvést kontinuální smyčkový proces a proces, při kterém se používá míchaný reaktor, bez jakéhokoli omezení na uvedené příklady. Další příklady způsobů polymerace v suspenzi byly rovněž popsány v patentu Spojených států amerických číslo US 4,613,484, který je zde zahrnut jako odkazový materiál.

Při jiném provedení předmětného vynálezu se polymerace v suspenzi provádí kontinuálně ve smyčkovém reaktoru. Katalyzátor ve formě suspenze v isobutanu nebo ve formě suchého volně sypatelného prášku se pravidelně přivádí do reaktorové smyčky, která je sama o sobě naplněna cirkulující suspenzí zvětšujících se polymerních částic v rozpouštědle, kterým je isobutan obsahující monomer a komonomer. Pro regulaci molekulové hmotnosti vznikajícího polymeru je případně možné přivádět do uvedeného systému vodík. Tlak v uvedeném reaktoru je udržován na hodnotě přibližně 3620 kilopascalů (přibližně 525 psig) až přibližně 4309 kilopascalů (625 psig) a teplota v reaktoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 60 °C (přibližně 140 °F) do přibližně 104 °C (přibližně 220 °F), a to podle požadované hustoty vznikajícího polymeru. Reakční teplo se odvádí stěnou smyčky,

protože větší část tohoto reaktoru má podobu dvojitě opláštěného potrubí. Uvedená suspenze je v pravidelných intervalech nebo kontinuálně ponechána postupně opustit reaktor do vyhřívané nízkotlaké odpařovací nádoby, rotační sušárny a dusíkové proplachovací kolony, čímž dojde k odstranění isobutanového rozpouštědla a veškerého nezreagovaného monomeru a komonomerů. Vzniklý prášek neobsahující uhlovodíky se následně používá v různých výrobcích.

Při provedení předmětného vynálezu je pomocí reaktoru, který se používá při polymeraci v suspenzi podle předmětného vynálezu, a způsobem podle předmětného vynálezu možné vyrábět více než 907 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 2000 lb polymeru/hodinu), výhodněji více než 2268 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 5000 lb polymeru/hodinu), a nejvýhodněji více než 4540 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 10 000 lb polymeru/hodinu). Při jiném provedení tohoto vynálezu je v reaktoru, který se používá při polymeraci v suspenzi podle předmětného vynálezu možné vyrábět od více než 6804 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 15 000 lb polymeru/hodinu), výhodně od více než 11 340 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 25 000 lb polymeru/hodinu) do přibližně 45 500 kilogramů polymeru/hodinu (tj. více než 100 000 lb polymeru/hodinu).

Při dalším provedení způsobu polymerace v suspenzi podle předmětného vynálezu je celkový tlak v reaktoru v rozmezí od 2758 kilopascalů (tj. 400 psig) do 5516 kilopascalů (tj. 800 psig), výhodně v rozmezí od 3103 kilopascalů (tj. 450 psig) do přibližně 4827 kilopascalů (tj. přibližně

16.11.01

700 psig), výhodněji v rozmezí od 3448 kilopascalů (tj. 500 psig) do přibližně 4482 kilopascalů (tj. přibližně 650 psig) a nejvýhodněji v rozmezí od přibližně 3620 kilopascalů (tj. přibližně 525 psig) do 4309 kilopascalů (tj. přibližně 625 psig).

Při jiném provedení polymerace v suspenzi podle tohoto vynálezu je koncentrace ethylenu v uvedeném reaktorovém tekutém médiu v rozmezí od přibližně 1 hmotnostního procenta do 10 hmotnostních procent, výhodně v rozmezí od přibližně 2 hmotnostních procent do přibližně 7 hmotnostních procent, výhodněji v rozmezí od přibližně 2,5 hmotnostního procenta do přibližně 6 hmotnostních procent, nejvýhodněji v rozmezí od přibližně 3 hmotnostních procent do přibližně 6 hmotnostních procent.

Dalším způsobem podle předmětného vynálezu je způsob, výhodně polymerace v plynné fázi nebo v suspenzi, který se provádí bez přítomnosti nebo v podstatě bez přítomnosti jakýchkoli zachycovacích činidel, jako je triethylhliník, trimethylhliník, triisobutylhliník, tri-n-hexylhliník a diethylaluminiumchlorid, dibutylzinek a podobně. Takovýto způsob byl popsán ve zveřejněné mezinárodní přihlášce číslo WO 96/08520 a v patentu Spojených států amerických číslo US 5,712,352, jejichž obsah je zde zahrnut jako odkazový materiál.

V dalším výhodném provedení předmětného vynálezu se k jednomu nebo ke všem katalyzátorům přidává až 10 hmotnostních procent stearátu obsahujícího atom kovu (výhodně stearátu hliníku, výhodněji distearátu hliníku), vztaženo na hmotnost

daného katalyzátoru, nosiče a stearátu, výhodně činí množství přidávaného stearátu od 2 hmotnostních procent do 3 hmotnostních procent. V alternativním provedení se roztok uvedeného stearátu obsahujícího atom kovu nastřikuje do reaktoru. V dalším provedení tohoto vynálezu se stearát obsahující atom kovu mísí s daným katalyzátorem a nastřikuje do reaktoru odděleně. Uvedená činidla je možné smíchávat s katalyzátorem podle tohoto vynálezu nebo nastřikovat do reaktoru ve formě roztoku, který obsahuje nebo neobsahuje katalyzátorový systém podle tohoto vynálezu nebo jeho složky.

Katalyzátor a/nebo aktivační činidlo podle tohoto vynálezu může být umístěn, nanesen, deponován na vhodný nosič, kontaktován s vhodným nosičem, vpraven do vhodného nosiče, adsorbován nebo absorbován na vhodný nosič. V obvyklém případě může být uvedeným nosičem jakýkoli pevný, porézní nosič, včetně mikroporézního nosiče. Skupina obvykle používaných nosičů zahrnuje mastek; anorganické oxidy, jako je oxid křemičitý, chlorid hořečnatý, oxid hlinitý, oxid křemičito-hlinitý; polymerní nosiče, jako je polyethylen, polypropylen, polystyren, síťovaný polystyren; a podobně. Výhodně se daný nosič používá v jemně rozmělněné formě. Ve výhodném provedení se uvedený nosič před použitím částečně nebo zcela dehydratuje. Uvedená dehydratace může být provedena fyzikální metodou, tj. žíháním, nebo chemickou metodou, tj. přeměnou všech nebo části aktivních hydroxylových skupin. Detailnější popis způsobu nanášení katalyzátorů na nosič je možné najít v patentu Spojených států amerických číslo US 4,808,561, ve kterém byl popsán způsob nanášení metalocenového katalyzátorového systému na nosič. Způsoby popsané v tomto

patentu jsou obecně použitelné při provádění předmětného vynálezu.

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu je hodnota indexu toku taveniny, měřená podle standardu ASTM D-1238, Podmínky E, při teplotě 190 °C, izolovaného polyolefinu obvykle 3000 gramů/10 minut nebo menší. Ve výhodném provedení je uvedeným polyolefinem ethylenový homopolymer nebo kopolymer. V provedeních pro určité výrobky, jako jsou fólie, tvarované výrobky a podobně je výhodné, aby index toku taveniny získaného polyolefinu byl 100 gramů/10 minut nebo méně. Pro některé fólie a tvarované výrobky je výhodné, aby index toku taveniny byl 10 gramů/10 minut. Ve výhodném provedení tohoto vynálezu je molekulová hmotnost vyrobeného polymeru 200 000 daltonů nebo více.

Ve výhodném provedení předmětného vynálezu se shora popsaný katalyzátorový systém používá pro výrobu polyethylenu o hustotě v rozmezí od 0,88 gramu/cm^3 do 0,970 gramu/cm^3 (měřeno podle standardu ASTM 2839), jehož index toku taveniny je 1,0 gram/10 minut nebo méně (měřeno podle standardu ASTM D-1238, Podmínky E, při teplotě 190 °C). Výhodně se podle tohoto vynálezu vyrábí polyethylen, jehož index toku taveniny je v rozmezí od 0,01 dg/minutu do 10 dg/minutu. V určitých provedeních je výhodné, když hustota vzniklého polymeru je v rozmezí od 0,915 gramu/cm^3 do 0,940 gramu/cm^3, v jiných provedeních je výhodné, když hustota vzniklého polymeru je v rozmezí od 0,930 gramu/cm^3 do 0,960 gramu/cm^3.

Polyolefiny podle předmětného vynálezu je možné zpracovávat na fólie, tvarované výrobky, desky, materiály pro

potahování drátů a kabelů a podobně. Uvedené fólie je možné vyrábět běžnými způsoby, které jsou v dané oblasti techniky známé a jejichž skupina zahrnuje extrudování, koextrudování, laminování, vyfukování a odlévání. Uvedenou fólii je možné získat ve formě ploché fólie nebo procesem, při kterém se vyrábí fólie ve formě rukávu, po kterém následuje orientace této fólie ve směru jedné osy nebo ve dvou vzájemně kolmých směrech v rovině uvedené fólie. Skupina zvlášť výhodných způsobů zpracování polymerů podle předmětného vynálezu do tvaru fólií zahrnuje extrudování nebo koextrudování na zařízení pro výrobu vyfukovaných nebo odlévaných fólií.

Fólie vyrobené podle tohoto vynálezu mohou dále obsahovat přísady, jako jsou klouzací činidla, antiblokovací činidla, antioxidační činidla, pigmenty, plniva, činidla proti zakalování, stabilizační činidla chránící proti poškození ultrafialovým zářením, antistatická činidla, činidla pro lepší zpracování polymeru, neutralizační činidla, lubrikační činidla, povrchově aktivní látky, pigmenty, barviva a nukleační činidla. Skupina výhodných přísad zahrnuje oxid křemičitý, syntetický oxid křemičitý, oxid titaničitý, polydimethylsiloxan, uhličitan vápenatý, stearáty obsahující atom kovu, stearát vápenatý, stearát zinečnatý, jíl, síran barnatý, křemelinu, vosk, saze, retardantanty hoření, polymery o nízké molekulové hmotnosti, skleněné kuličky a podobně. Uvedené přísady se používají obvykle v množství, které je dostatečné pro jejich účinné působení, přičemž tato množství jsou v dané oblasti techniky dobře známá a mohou činit například od 0,001 hmotnostního procenta do 10 hmotnostních procent.

Předmětný vynález se rovněž týká knihovny vytvořené z mnoha sloučenin kovů výše uvedeného obecného vzorce. Tyto knihovny je možné používat pro simultánní paralelní hromadné testování katalyzátorů, které zahrnuje kombinaci dané knihovny s jedním nebo více olefiny, výhodně za účelem stanovení relativních schopností různých sloučenin.

Příklady provedení vynálezu

Hmotnostně střední molekulová hmotnost (M_w) a číselně střední molekulová hmotnost (M_n) byly měřeny gelovou permeační chromatografií na přístroji Waters 150 °C GPC, který byl vybaven diferenciálními detektory pracujícími na základě měření refrakčních indexů. Kolony pro gelovou permeační chromatografii (GPC) byly kalibrovány pomocí série polystyrenových standardů o úzkém rozmezí molekulových hmotností a dané molekulové hmotnosti byly vypočteny pomocí Mark Houwinkových koeficientů pro příslušný polymer.

Hustota byla měřena v souladu se standardem ASTM D 1505.

Index toku taveniny (MI) I_2 a I_{21} byl měřen v souladu se standardem ASTM 1238, Podmínky E, při teplotě 190 °C.

Poměr indexů toku taveniny (MIR) je poměr indexu toku taveniny I_{21} a indexu toku taveniny I_2, které byly změřeny v souladu se standardem ASTM 1238.

Obsah komonomeru, vyjádřený v hmotnostních procentech, byl měřen protonovou NMR spektroskopií.

16.11.01

Zkratka MWD označuje distribuci molekulových hmotností a vyjadřuje se poměrem hmotnostně střední molekulové hmotnosti (M_w) ku číselně střední molekulové hmotnosti (M_n) (M_w/M_n).

Příklad 1

Příprava katalyzátoru A

Příprava $[iPrNH](o\text{-}C_6H_4)]_2O$

Jednohrdlá baňka o objemu 250 mililitrů byla naplněna 10 gramy (50 milimolů) $[H_2N(o\text{-}C_6H_4)]_2O$, 15 mililitry acetonu, 25,0 gramy (382 milimolů) aktivovaného zinkového prachu a 100 mililitry ledové kyseliny octové. Baňka byla uzavřena gumovým septem, připojena injekční jehlou k pneumatickému míchadlu a 24 hodin zahřívána za intenzivního míchání na teplotu 60 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti byla reakční směs vylita do směsi 200 mililitrů ledu, 200 mililitrů koncentovaného amoniaku a 150 mililitru dichlormethanu. Jednotlivé vrstvy byly odděleny a vodná vrstva byla extrahována 2 x 100 mililitry dichlormethanu. Spojené dichlormethanové vrstvy byly vysušeny nad bezvodým síranem hořečnatým a odstraněním rozpouštědla ve vakuu byl získán surový produkt ve formě oranžového oleje. Tento olej byl rozpuštěn ve 150 mililitrech acetonu a k roztoku bylo přidáno 10 mililitrů koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Během jedné minuty se začaly vytvářet krystaly. Reakční směs byla ponechána stát přes noc a filtrací byla izolována bezbarvá krystalická látka, která byla promyta acetonem a vysušena přes noc ve vakuu. Poté byla k této pevné látce přidána směs 100 mililitrů 10procentního roztoku hydroxidu sodného a 100 mililitrů etheru a výsledná směs byla míchána až do

16.11.01

úplného rozpuštění pevné látky. Jednotlivé vrstvy byly odděleny a vodná vrstva byla extrahována 3 x 50 mililitry etheru. Spojené organické vrstvy byly vysušeny nad bezvodým síranem hořečnatým a před filtrací přes vrstvu celitu k nim bylo přidáno aktivní uhlí. Odstraněním etheru ve vakuu bylo získáno 13,2 gramu (93 procent) světle žlutého oleje.
^{1}H NMR (C_6D_6) δ 6,98 (t, 2), 6,63 (d, 2), 6,55 (t, 2), 4,14 (brs, 2), 3,37 (brm, 2), 0,89 (d, 12).
^{13}C NMR (C_6D_6) δ 144,8, 140,0, 125,1, 118,8, 117,1, 112,5, 44,4, 23,2.

Příprava {[iPrNH](o-C_6H_4)]$_2$O}$ZrCl_2.C_7H_8$

3,02 gramu (10,6 milimolu) [iPrNH](o-C_6H_4)]$_2$O a 2,84 gramu (10,6 milimolu) $Zr(NMe_2)_4$ bylo rozpuštěno ve 40 mililitrech pentanu. Roztok byl míchán 3 hodiny při teplotě místnosti a po odstranění všech těkavých podílů ve vakuu byl získán olejovitý zbytek. K tomuto oleji bylo přidáno 40 mililitrů toluenu a 2,9 gramu (26,7 milimolu) Me_3SiCl. Roztok se velmi rychle zbarvil do jasně oranžova a byl ponechán stát 14 hodin při teplotě místnosti. Z roztoku bylo filtrací odstraněno velmi malé množství pevné látky, bylo k němu přidáno 40 mililitrů pentanu a výsledný roztok byl 24 hodin chlazen na teplotu -25 °C. Filtrací bylo izolováno 4,11 gramu (72 procent) pevného produktu, který podle ^{1}H NMR spektroskopie obsahoval jeden ekvivalent toluenu.
^{1}H NMR (CD_2Cl_2, bez uvedení rezonančních signálů toluenu) δ 7,62 (d, 2), 7,08 (t, 2), 6,83 (d, 2), 6,77 (t, 2), 4,66 (sept, 2), 1,52 (d, 12).
^{13}C NMR (CD_2Cl_2, bez uvedení rezonančních signálů toluenu) δ 148,2, 143,4, 126,1, 117,7, 114,7, 113,8, 48,9, 20,0.

Analýza: vypočteno pro $C_{25}H_{30}Cl_2N_2OZr$: C, 55,95; H, 5,63; N, 5,22. Nalezeno: C, 55,84; H, 5,61; N, 5,27.

Ke směsi 1,239 gramu methylalumoxanu (MAO) (4,131 gramu 30procentního roztoku v toluenu, který byl komerčně dostupný od společnosti Albemarle) a 4,274 gramu toluenu umístěné v baňce s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů bylo přidáno 0,037 gramu $\{[iPrNH](o\text{-}C_6H_4)\}_2O\}ZrCl_2.C_7H_8$. Roztok byl 15 minut míchán, bylo k němu přidáno 3,098 gramu oxidu křemičitého (Davison 948, žíhaný při teplotě 800 °C) a směs byla důkladně promíchána. Reakční směs byla přes noc sušena ve vakuu, čímž bylo získáno 4,114 gramu katalyzátoru, který obsahoval 0,14 hmotnostního procenta zirkonia a ve kterém poměr Al/Zr činil 310:1.

Příklad 2

Polymerace směsi ethylen/hexen v suspenzi

Polymerace probíhala v autoklávovém reaktoru pro polymeraci v plynné fázi o objemu 1 litr, který byl vybaven mechanickým míchadlem, vnějším pláštěm naplněným vodou, který sloužil pro regulaci teploty, vstupním otvorem, který byl uzavřen septem, odvzdušňovacím potrubím a regulovaným přívodem suchého dusíku a ethylenu. Reaktor byl vysušen a odplyněn při teplotě 160°°C. Poté bylo do tohoto reaktoru přidáno 400 mililitrů isobutanu, který sloužil jako rozpouštědlo, 35 mililitrů 1-hexenu a 0,4 mililitru roztoku triisobutylhliníku v hexanu o koncentraci 25 hmotnostních procent, který sloužil jako zachycovací činidlo, přičemž pro přidávání uvedených látek byla použita plynotěsná injekční

16.11.01

stříkačka. Reaktor byl zahřát na teplotu 60 °C. Pomocí tlaku ethylenu bylo do reaktoru přidáno 0,256 gramu hotového katalyzátoru A a reaktor byl natlakován ethylenem na tlak 545 kilopascalů (tedy 79 psi). Polymerace probíhala po dobu 30 minut při teplotě reaktoru 60 °C, tlaku 545 kilopascalů (79 psi) a konstantním průtoku ethylenu. Reakce byla zastavena rychlým ochlazením a snížením tlaku. Z reakční směsi nebyl izolován žádný polymer.

Příklad 3

Příprava katalyzátoru B

Ke směsi 1,902 gramu methylalumoxanu (MAO) (6,340 gramu 30procentního roztoku v toluenu, který byl komerčně dostupný od společnosti Albemarle) a 6,521 gramu toluenu umístěné v baňce s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů bylo přidáno 0,126 gramu $\{[(CD_3)_2MeCN(o\text{-}C_6H_3)]_2O\}ZrCl_2$. Roztok byl 15 minut míchán, bylo k němu přidáno 5,003 gramu oxidu křemičitého (Davison 948, žíhaný při teplotě 600 °C) a směs byla důkladně promíchána. Reakční směs byla přes noc sušena ve vakuu, čímž bylo získáno 6,869 gramu katalyzátoru, který obsahoval 0,35 hmotnostního procenta zirkonia a ve kterém poměr Al/Zr činil 123:1. $\{[(CD_3)_2MeCN(o\text{-}C_6H_3)]_2O\}ZrCl_2$ byl připraven způsobem popsaným v publikaci Baumann, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, *119*, 3830.

Příklad 4

Polymerace směsi ethylen/hexen v suspenzi

Polymerace probíhala v autoklávovém reaktoru pro polymeraci v plynné fázi o objemu 2 litry, který byl vybaven mechanickým míchadlem, vnějším pláštěm naplněným vodou, který sloužil pro regulaci teploty, vstupním otvorem, který byl uzavřen septem, odvzdušňovacím potrubím a regulovaným přívodem suchého dusíku a ethylenu. Reaktor byl vysušen a odplyněn při teplotě 100°°C. Poté bylo do tohoto reaktoru přidáno 800 mililitrů hexanu, který sloužil jako rozpouštědlo, 90 mililitrů 1-hexenu a 0,2 mililitru roztoku triethylhliníku v heptanu o koncentraci 25 hmotnostních procent, který sloužil jako zachycovací činidlo, přičemž pro přidávání uvedených látek byla použita plynotěsná injekční stříkačka. Reaktor byl zahřát na teplotu 60 °C. Pomocí tlaku ethylenu bylo do reaktoru přidáno 0,400 gramu hotového katalyzátoru B a reaktor byl natlakován ethylenem na tlak 545 kilopascalů (tedy 75 psi). Polymerace probíhala po dobu 30 minut při teplotě reaktoru 60 °C, tlaku 545 kilopascalů (75 psi) a konstantním průtoku ethylenu. Reakce byla zastavena rychlým ochlazením a snížením tlaku. Z reakční směsi bylo izolováno 8,8 gramu ethylenhexenového kopolymeru (molekulová hmotnost 281 700, distribuce molekulových hmotností (MWD) 4,68, obsah hexenu 5,6 hmotnostního procenta, aktivita katalyzátoru = 229 gramů polyethylenu (PE)/milimol katalyzátoru.atm.hodina).

Příklad 5

Příprava katalyzátoru C

Ke směsi 2,034 gramu methylalumoxanu (MAO) (6,783 gramu 30procentního roztoku v toluenu, který byl komerčně dostupný od společnosti Albemarle) a 7,216 gramu toluenu umístěné v baňce s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů bylo přidáno 0,130 gramu $\{[(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)NCH_2CH_2]_2O\}ZrCl_2$. Roztok byl 15 minut míchán, bylo k němu přidáno 5,024 gramu oxidu křemičitého (Davison 948, žíhaný při teplotě 800 °C) a směs byla důkladně promíchána. Reakční směs byla přes noc sušena ve vakuu, čímž bylo získáno 7,131 gramu katalyzátoru, který obsahoval 0,35 hmotnostního procenta zirkonia a ve kterém poměr Al/Zr činil 127:1. $\{[(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)NCH_2CH_2]_2O\}ZrCl_2$ byl připraven způsobem popsaným v publikaci Aizenberg, *Organometallics*, 1998, *17*, 4795.

Příklad 6

Polymerace směsi ethylen/hexen v suspenzi

Polymerace byla provedena stejným způsobem jako v příkladu 4. Bylo použito 0,200 gramu hotového katalyzátoru C a bylo získáno 37,4 gramu ethylenhexenového kopolymeru (molekulová hmotnost 259 900, distribuce molekulových hmotností (MWD) 6,63, obsah hexenu 5,6 hmotnostního procenta, aktivita katalyzátoru = 1950 gramů polyethylenu (PE)/milimol katalyzátoru.atm.hodina).

16.11.01

Příklad 7

Příprava katalyzátoru D

Příprava $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NHCH_2CH_2]_2NH$

Do Schlenkovy baňky s jedním vývodem o objemu 2 litry bylo umístěno magnetické míchadlo, 23,450 gramu (0,227 molu) diethylentriaminu, 90,51 gramu (0,455 molu) mesitylbromidu, 1,041 gramu (1,14 milimolu) tris(dibenzylidenaceton)-dipalladia, 2,123 gramu (3,41 milimolu) racemického 2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftylu, 65,535 gramu (0,682 molu) terc. butoxidu sodného a 800 mililitrů toluenu. Reakční směs byla zahřívána za neustálého míchání na teplotu 95 °C. Po 4 dnech bylo protonovou NMR spektroskopií zjištěno, že reakce skončila. Ze směsi bylo ve vakuu odstraněno veškeré rozpouštědlo a zbytky byly rozpuštěny v 1 litru etheru. Etherový roztok byl třikrát promyt 1 litrem vody a 500 mililitry nasyceného vodného roztoku chloridu sodného a vysušen nad bezvodým síranem hořečnatým. Po odstranění etheru ve vakuu byl získán červený olej, který byl 12 hodin sušen ve vakuu při teplotě 70 °C, čímž bylo získáno 71,10 gramu (92 procent) produktu.

^1H NMR δ 6,83 (s, 4), 3,39 (brs, 2), 2,86 (t, 4), 2,49 (t, 4), 2,27 (s, 12), 2,21 (s, 6), 0,68 (brs, 1).

^{13}C NMR δ 143,74, 131,35, 129,83, 129,55, 50,17, 48,56, 20,70, 18,51.

Příprava $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NHCH_2CH_2]_2NH\}ZrMe_2$

10,798 gramu (31,8 milimolu) $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NHCH_2CH_2]_2NH$ bylo v baňce s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů rozpuštěno v 250 mililitrech toluenu. K roztoku bylo přidáno

7,411 (31,8 milimolu) chloridu zirkoničitého ve formě pevné látky a reakční směs byla 24 hodin zahřívána za neustálého míchání na teplotu 80 °C. Poté byla reakční směs ochlazena na teplotu místnosti (vzniklý nerozpustný produkt $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NHCH_2CH_2]_2NH\}ZrCl_4$ je možné izolovat filtrací a uschovat pro pozdější použití) a během 30 minut bylo za neustálého míchání přikapáno do reakční směsi 43,5 mililitru MeMgBr (ve formě 3molárního roztoku v etheru, 130,3 milimolu). Výsledná směs byla míchána dalších 60 minut a následně z ní byl odfiltrován vzniklý MgClBr. Toluen a ether byly odstraněny ve vakuu a získaná pevná láky byla extrahována 200 mililitry toluenu. Objem toluenu byl snížen na 10 mililitrů a k roztoku bylo přidáno 250 mililitrů pentanu, čímž došlo k vysrážení světle hnědé pevné látky. Vzniklý pevný produkt byl izolován filtrací, promyt 50 mililitry studeného pentanu a po vysušení ve vakuu činilo jeho množství 15,201 gramu (86 procent).
^1H NMR (C_6D_6, δ) 6,98 (s, 2), 6,96 (s, 2), 3,32 (m, 2), 3,12 (m, 2), 2,54 (s, 6), 2,42 (s, 6), 2,36 (m, 4), 2,21 (s, 6), 1,16 (s, 1), 0,24 (s, 3), 0,07 (s, 3).
^{13}C NMR (C_6D_6, δ) 146,56, 136,07, 135,55, 134,23, 130,29, 129,98, 57,46, 51,27, 42,45, 39,63, 21,44, 19,39, 19,28.
Analýza: vypočteno pro $C_{24}H_{37}N_3Zr$: C, 62,83; H, 8,13; N, 9,16.
Nalezeno: C, 62,91; H, 8,02; N, 9,04.

Ke směsi 0,617 gramu methylalumoxanu (MAO) (2,058 gramu 30procentního roztoku v toluenu, který byl komerčně dostupný od společnosti Albemarle) a 3,009 gramu toluenu umístěné v baňce s kulatým dnem o objemu 250 mililitrů bylo přidáno 0,080 gramu $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrMe_2$. Roztok byl 15 minut míchán, byly k němu přidány 3,000 gramy oxidu křemičitého (Davison 948, žíhaný při teplotě 800 °C) a směs

16.11.01

byla důkladně promíchána. Reakční směs byla přes noc sušena ve vakuu, čímž bylo získáno 3,528 gramu katalyzátoru, který obsahoval 0,43 hmotnostního procenta zirkonia a ve kterém poměr Al/Zr činil 61:1.

Příklad 8

Polymerace směsi ethylen/hexen v suspenzi

Polymerace probíhala v autoklávovém reaktoru pro polymeraci v plynné fázi o objemu 1 litr, který byl vybaven mechanickým míchadlem, vnějším pláštěm naplněným vodou, který sloužil pro regulaci teploty, vstupním otvorem, který byl uzavřen septem, odvzdušňovacím potrubím a regulovaným přívodem suchého dusíku a ethylenu. Reaktor byl vysušen a odplyněn při teplotě 160°°C. Poté bylo do tohoto reaktoru přidáno 400 mililitrů isobutanu, který sloužil jako rozpouštědlo, 35 mililitrů 1-hexenu a 0,7 mililitru roztoku trioktylhliníku v hexanu o koncentraci 25 hmotnostních procent, který sloužil jako zachycovací činidlo, přičemž pro přidávání uvedených látek byla použita plynotěsná injekční stříkačka. Reaktor byl zahřát na teplotu 60 °C. Pomocí tlaku ethylenu bylo do reaktoru přidáno 0,078 gramu hotového katalyzátoru D a reaktor byl natlakován ethylenem na tlak 510 kilopascalů (tedy 74 psi). Polymerace probíhala po dobu 30 minut při teplotě reaktoru 60 °C a tlaku 510 kilopascalů (74 psi) a konstantním průtoku ethylenu. Reakce byla zastavena rychlým ochlazením a snížením tlaku. Z reakční směsi bylo izolováno 59,2 gramu ethylenhexenového kopolymeru (molekulová hmotnost 578 900, distribuce molekulových hmotností (MWD) 5,40, obsah hexenu

11,8 hmotnostního procenta, aktivita katalyzátoru = 6530 gramů polyethylenu (PE)/milimol katalyzátoru.atm.hodina).

Příklad 9

Příprava katalyzátoru E

Ke směsi 11,230 gramu methylalumoxanu (MAO) (37,434 gramu 30procentního roztoku v toluenu, který byl komerčně dostupný od společnosti Albemarle) a 43,002 gramu toluenu umístěné v baňce s kulatým dnem o objemu 500 mililitrů bylo přidáno 0,742 gramu $\{[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}ZrMe_2$ (jehož příprava byla popsána v příkladu 7). Roztok byl 15 minut míchán, bylo k němu přidáno 30,002 gramu oxidu křemičitého (Davison 948, žíhaný při teplotě 600 °C) a směs byla důkladně promíchána. Reakční směs byla přes noc sušena ve vakuu, čímž bylo získáno 41,002 gramu katalyzátoru, který obsahoval 0,35 hmotnostního procenta zirkonia a ve kterém poměr Al/Zr činil 120:1.

Příklad 10

Polymerace směsi ethylen/hexen v plynné fázi

Výše popsaný katalyzátor E byl použit při studiích kopolymerace ethylenu a hexenu, které jsou popsány v následujícím textu. Pro stanovení účinnosti katalyzátoru, schopnosti inkorporovat komonomer (tj. 1-hexen) a pro zjištění molekulové hmotnosti polymeru, který je tento katalyzátor schopen produkovat, byl použit kontinuální reaktor s fluidním ložem pro polymeraci v plynné fázi, který pracoval při celkovém tlaku 2,07 megapascalu (tj. 300 psi) a rychlosti

16.11.01

cirkulujícího plynu 0,5 metru/sekundu (tj. 1,64 ft/sekundu). Bylo zjištěno, že výsledný polymer obsahoval 8,4 hmotnostního procenta hexenu, jeho index toku taveniny I_2 byl 0,31, jeho index toku taveniny I_{21} byl 13,53, poměr indexů toku taveniny (MIR) činil 43,65, hustota vzniklého polymeru byla 0,9243 gramu/cm^3. Souhrnné údaje o uvedeném polymeračním procesu jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Koncentrace vodíku (ppm)	6451
Koncentrace ethylenu (molární %)	35,0
Koncentrace hexenu (molární %)	0,40
Poměr vodík/ethylen	184,5
Poměr hexen/ethylen	0,087
Teplota reaktoru (°F/°C)	145/62,8
Průměrná hmotnost lože (gram)	1891
Výkon (gram/hodina)	315
Doba zdržení (hodina)	6,0
Produktivita (gram/gram) MB[1]	696
Produktivita (gram/gram) XRF[2]	1171
Celkový počet reakčních cyklů lože	3,0

Vysvětlivky k tabulce:

[1] hodnota zjištěná na základě látkové bilance

[2] hodnota zjištěná na základě rentgenové fluorescence

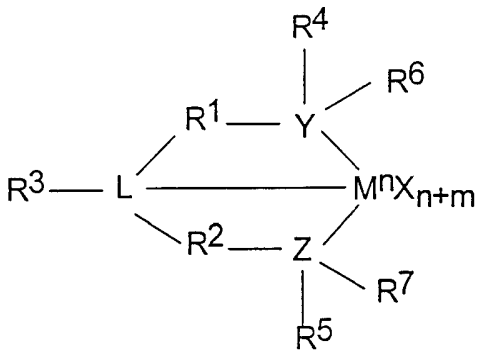
Veškeré výše citované dokumenty, včetně všech prioritních dokumentů a/nebo testovacích postupů, jsou zahrnuty v tomto textu jako odkazový materiál. Jak je zřejmé z výše uvedeného

obecného popisu a popisu konkrétních příkladů provedení tohoto vynálezu, je možné provést ve shora popsaných postupech různé změny aniž by došlo k vybočení z rozsahu tohoto vynálezu. V souladu s tím není rozsah předmětného vynálezu v žádném ohledu omezen výše uvedenými příklady.

MUDr. Milan VOBIŠČKA
lékařská
160 00 PRAHA 6, Hálkova 8

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob polymerace olefinů v plynné fázi nebo v suspenzi, **vyznačující se tím, že** se při něm používá katalyzátorový systém pro polymeraci olefinů, jež zahrnuje aktivační činidlo, nosič a sloučeninu přechodného kovu obecného vzorce (I)



(I)

kde

M je kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny;

n je oxidační stav kovu M;

m je formální náboj ligandu YZL;

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu nebo heteroatom obsahující skupinu.

2. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupina M je vybraná ze skupiny zahrnující přechodné kovy ze 4., 5., a 6. skupiny periodické soustavy prvků.

3. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupina M představuje zirkonium nebo hafnium.

15.11.01

4. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny X jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen nebo hydrokarbylovou skupinu.

5. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny R^1 a R^2 představují nezávisle na sobě uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 6 atomů uhlíku.

6. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny R^1 a R^2 představují alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, arylovou skupinu nebo aralkylovou skupinu.

7. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** m je rovno 0, -1, -2 nebo -3 a n je rovno +3, +4 nebo +5.

8. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupina R^3 není přítomna nebo představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu.

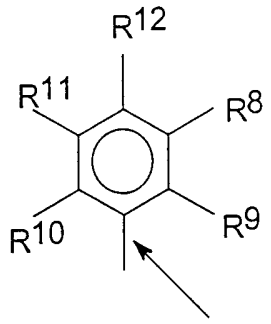
9. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku.

10. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě arylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku nebo aralkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku.

18.11.01

11. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě cyklické aralkylové skupiny.

12. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě skupiny obecného vzorce (II)



vazba k Y nebo Z (II)

kde

R^8 až R^{12} jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující vodík, alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom, heteroatom obsahující skupinu, která obsahuje až 40 atomů uhlíku, přičemž jakékoli dvě skupiny R mohou tvořit cyklickou nebo heterocyklickou skupinu.

13. Způsob polymerace podle nároku **12, vyznačující se tím, že**

R^8 je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

R^9 je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

R^{10} je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

R^{11} je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

R^{12} je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina.

14. Způsob polymerace podle nároku **13, vyznačující se tím, že**
R^9, R^{10} a R^{12} jsou methylové skupiny a

R^8 a R^{11} jsou atomy vodíku.

15. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedené aktivační činidlo je vybrané ze skupiny zahrnující alkylhliník, alumoxany, modifikované alumoxany, nekoordinující anionty, borany, boráty a/nebo ionizující sloučeniny.

16. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedeným olefinem je ethylen.

17. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedeným olefinem je propylen.

18. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedeným olefinem je α-olefin obsahující od 3 do 20 atomů uhlíku.

16.11.01

19. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedeným olefinem je směs ethylenu a hexenu a/nebo butenu.

20. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** produktem tohoto způsobu je polymer, jehož molekulová hmotnost je 200 000 daltonů nebo více.

21. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedená sloučenina přechodného kovu a/nebo uvedené aktivační činidlo se před přidáním do plynné fáze nebo suspenze nanášejí na nosič.

22. Způsob polymerace podle nároku **21, vyznačující se tím, že** uvedený nosič je vybraný ze skupiny zahrnující jemně rozmělněný polyolefin, mastek, oxid křemíku, hořčíku, titanu, oxid hlinitý a oxid křemičitohlinitý.

23. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** uvedená sloučenina přechodného kovu a uvedené aktivační činidlo se spolu mísí, nanášejí na nosič a poté se přidávají do plynné fáze nebo suspenze.

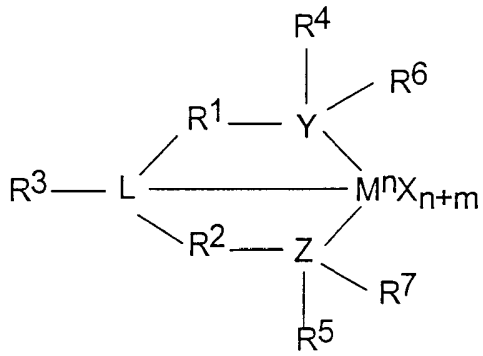
24. Způsob polymerace podle nároku **1, vyznačující se tím, že** s uvedenou sloučeninou přechodného kovu a/nebo uvedeným aktivačním činidlem a/nebo s nosičem se mísí stearát obsahující kov.

25. Způsob polymerace podle nároku **24, vyznačující se tím, že** uvedeným stearátem obsahujícím kov je stearát hliníku.

16.11.01

26. Způsob polymerace podle nároku **25, vyznačující se tím, že** uvedeným stearátem hliníku je distearát hliníku.

27. Způsob polymerace **vyznačující se tím, že** zahrnuje smíchávání plynné fáze nebo suspenze obsahující olefin s aktivačním činidlem, nosičem a sloučeninou obecného vzorce (I)



(I)

kde

M je přechodný kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny;

n je oxidační stav kovu M;

m je formální náboj ligandu YZL;

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

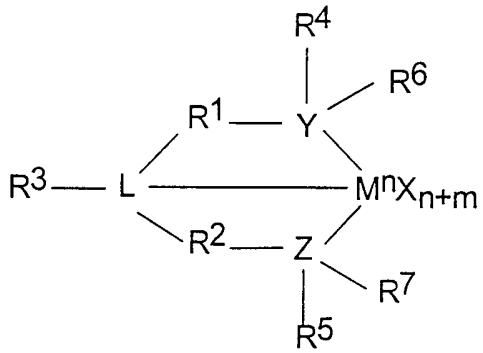
R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu nebo heteroatom obsahující skupinu, s tím, že

skupina L je vázána k jedné ze skupin Y nebo Z a jedna ze skupin R^1 nebo R^2 je vázána ke skupině L, avšak ne ke skupině Y nebo Z.

28. Způsob výroby fólie, **vyznačující se tím, že** zahrnuje extrudování, vyfukování nebo odlévání fólie z polymeru

vyrobeného polymeračním procesem, který zahrnuje smíchávání olefinu v plynné fázi nebo v suspenzi s aktivačním činidlem, nosičem a sloučeninou obecného vzorce (I)



(I)

kde

M je přechodný kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny;

n je oxidační stav kovu M;

m je formální náboj ligandu YZL;

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu nebo heteroatom obsahující skupinu.

29. Způsob podle nároku **28, vyznačující se tím, že** uvedenou fólií je vyfukovaná fólie.

30. Způsob výroby sloučeniny kovu, **vyznačující se tím, že** zahrnuje reakci neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

16.11.01

kde

M je kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

n je oxidační stav kovu M;

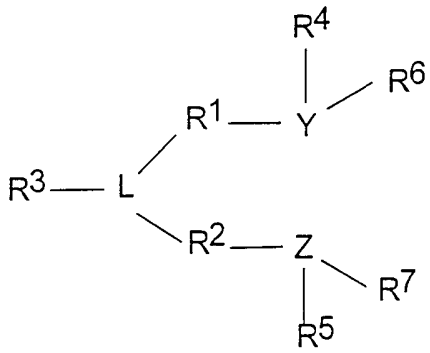
X je aniontová skupina,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, při teplotě v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 100 °C a následnou reakci uvedené reakční směsi s přebytkem alkylačního činidla a izolaci vzniklého komplexu kovu.

31. Způsob podle nároku **30, vyznačující se tím, že** teplota varu uvedeného rozpouštědla je vyšší než 60 °C.

32. Způsob podle nároku **30, vyznačující se tím, že** uvedené rozpouštědlo je vybrané ze skupiny zahrnující ether, toluen, xylen, benzen, dichlormethan a/nebo hexan.

33. Způsob podle nároku **30, vyznačující se tím, že** strukturu uvedeného neutrálního ligandu je možné znázornit obecným vzorcem (IV)



(IV)

kde

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu, nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu, nebo heteroatom obsahující skupinu.

34. Způsob výroby kovového aduktu, **vyznačující se tím, že** zahrnuje reakci neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

kde

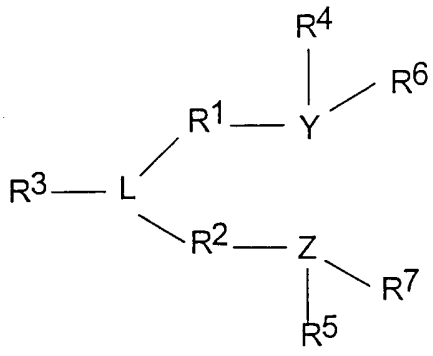
M je zirkonium nebo hafnium;

n je oxidační stav kovu M;

X je halogen,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, při teplotě vyšší než 20 °C a izolaci vzniklého kovového aduktu.

35. Způsob podle nároku **34, vyznačující se tím, že** strukturu uvedeného neutrálního ligandu je možné znázornit obecným vzorcem (IV)



(IV)

kde

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu, nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu, nebo heteroatom obsahující skupinu.

36. Reakční produkt **vyrobitelný** reakcí neutrálního ligandu se sloučeninou obecného vzorce

$$M^nX_n$$

16.11.01

kde

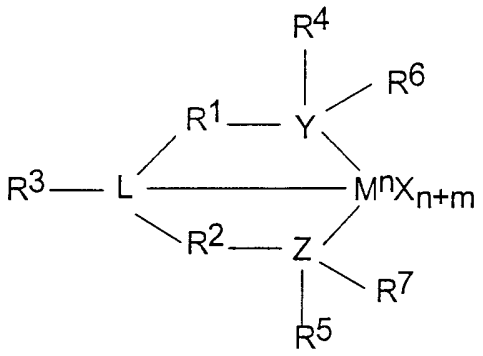
M je zirkonium nebo hafnium;

n je oxidační stav kovu M;

X je aniontová skupina,

v nekoordinujícím nebo slabě koordinujícím rozpouštědle, při teplotě v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 100 °C.

37. Sloučenina obecného vzorce (I)



(I)

kde

M je kov ze 3. až 14. skupiny periodické soustavy prvků;

X jsou nezávisle na sobě aniontové odstupující skupiny;

n je oxidační stav kovu M;

m je formální náboj ligandu YZL;

Y je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

Z je prvek z 15. skupiny periodické soustavy prvků;

L je prvek z 15. nebo 16. skupiny periodické soustavy prvků;

R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom obsahující skupinu, křemík, germanium, cín, olovo, fosfor, halogen, přičemž R^1 a R^2 mohou být spolu vzájemně spojeny;

R^3 buď není přítomná, nebo je vybraná ze skupiny zahrnující vodík, skupinu obsahující atom ze 14. skupiny periodické soustavy prvků, halogen, heteroatom obsahující skupinu;

R^4 a R^5 jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu, cyklickou alkylovou skupinu, substituovanou cyklickou alkylovou skupinu nebo polycyklický systém; a

R^6 a R^7 jsou nezávisle na sobě nepřítomné nebo vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen, heteroatom, hydrokarbylovou skupinu nebo heteroatom obsahující skupinu.

38. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupina M je vybraná ze skupiny zahrnující přechodné kovy ze 4., 5., a 6. skupiny periodické soustavy prvků.

39. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupina M představuje zirkonium nebo hafnium.

40. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny X jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující vodík, halogen nebo hydrokarbylovou skupinu.

41. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny R^1 a R^2 představují nezávisle na sobě uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 6 atomů uhlíku.

42. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny R^1 a R^2 představují alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, arylovou skupinu nebo aralkylovou skupinu.

43. Sloučenina podle nároku **37**, ve které m je rovno 0, -1, -2 nebo -3 a n je rovno +3, +4 nebo +5.

44. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupina R^3 není přítomna nebo představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu.

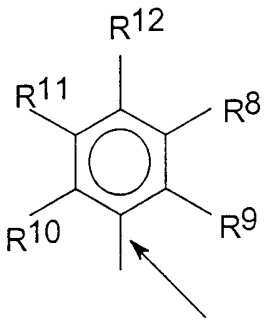
45. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku.

46. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě arylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku nebo aralkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku.

16.11.01

47. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě cyklické aralkylové skupiny.

48. Sloučenina podle nároku **37**, ve které skupiny R^4 a R^5 představují nezávisle na sobě skupiny obecného vzorce (II)



(II)

vazba k Y nebo Z

kde

R^8 až R^{12} jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující vodík, alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom, heteroatom obsahující skupinu, která obsahuje až 40 atomů uhlíku, přičemž jakékoli dvě skupiny R mohou tvořit cyklickou nebo heterocyklickou skupinu.

49. Sloučenina podle nároku **48**, ve které

R^8 je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

R^9 je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

16.11.01

R^{10} je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

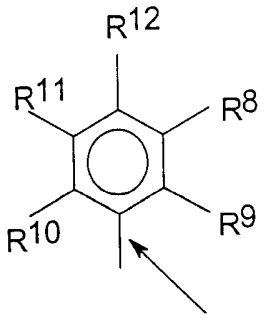
R^{11} je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina a/nebo

R^{12} je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina nebo butylová skupina.

50. Sloučenina podle nároku **37**, ve které R^9, R^{10} a R^{12} jsou methylové skupiny a

R^8 a R^{11} jsou atomy vodíku.

51. Sloučenina podle nároku **37**, ve které M je zirkonium, každá ze skupin Y, Z a L představuje atom dusíku, každá ze skupin R^1 a R^2 představuje skupinu $-CH_2CH_2-$; R^3 představuje atom vodíku, skupiny R^6 a R^7 nejsou přítomny a každá ze skupin R^4 a R^5 představuje skupinu obecného vzorce (II)



vazba k Y nebo Z

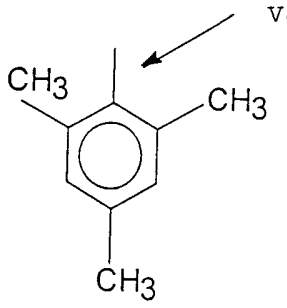
(II)

16.11.01

kde

R^8 až R^{12} jsou nezávisle na sobě vybrané ze skupiny zahrnující vodík, alkylovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku, heteroatom, heteroatom obsahující skupinu, která obsahuje až 40 atomů uhlíku, přičemž jakékoli dvě skupiny R mohou tvořit cyklickou nebo heterocyklickou skupinu.

52. Sloučenina podle nároku **51**, ve které každá ze skupin R^4 a R^5 představuje skupinu vzorce (III)



(III).

Zastupuje:
Dr. Miloš Všetečka