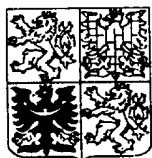


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3655-89**

(22) Přihlášeno: **16. 06. 89**

(30) Právo přednosti:
15. 07. 88 US 88/220007

(40) Zveřejněno: **17. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(47) Uděleno: **16. 02. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 4/642

C 08 F 10/00

C 08 F 10/06

(73) Majitel patentu:
FINA TECHNOLOGY INC., Dallas, TX, US;

(72) Původce vynálezu:
Razavi Abbas, Seabrook, TX, US;
Ewen John A., Houston, TX, US;

(74) Zástupce:
Čermák Karel JUDr., Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:
**Metallocenový katalyzátor, způsob jeho
přípravy a způsob polymerace za jeho
použití**

(57) Anotace:
Metallocenový katalyzátor pro použití při výrobě syndiotaktických polyolefinů, jehož strukturu popisuje obecný vzorec $R''(CpR_n)(CpR'_m)MeQ_k$, kde každý ze zbytků (CpR_n) a (CpR'_m) představuje vzájemně stericky odlišný, popřípadě substituovaný, cyklopentadienylový kruh; každý ze symbolů R , které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku; každý ze symbolů R' , které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku; R'' představuje strukturální můstek mezi kruhy Cp , který dodává kruhům Cp v katalyzátoru stereorigiditu; Me představuje titan, zirkonium nebo hafnium; Q představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku nebo halogen; k , n a m představují čísla, pro něž platí $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$; $1 \leq m \leq 4$. Způsob přípravy tohoto metallocenového katalyzátoru, při němž se popřípadě substituovaný cyklopentadien uvede do styku s popřípadě substituovaným fulvenem, vzniklý přemostěný, popřípadě substituovaný, dicyklopentadien se uvede do styku se sloučeninou kovu obecného vzorce MeQ_k , kde Me představuje titan, zirkonium nebo hafnium, Q je vždy uhlovodíkový zbytek, obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo halogen, a k představuje číslo, vyhovující vztahu $0 \leq k \leq 4$, a vzniklý komplex přemostěného, popřípadě substituovaného, dicyklopentadienu se sloučeninou kovu se popřípadě izolu-

je. Způsob polymerace olefinického monomeru na syndiotaktický polyolefin za použití výše popsaného metallocenového katalyzátoru.

Metallocenový katalyzátor, způsob jeho přípravy a způsob polymerace za jeho použitíOblast techniky

5

Vynález se týká metallocenového katalyzátoru, způsobu jeho přípravy a způsobu polymerace za jeho použití. Katalyzátor podle vynálezu se zejména hodí pro přípravu syndiotaktických polyolefinů, s výhodou pro polymeraci propylenu na vysoce krystalický syndiotaktický polypropylen s novou mikrostrukturou.

10

Dosavadní stav techniky

Jak je známo, syndiotaktické polymery mají zvláštní stereochemickou strukturu, v níž za sebou následují monomerní jednotky s enantiomorfní konfigurací na asymetrických uhlíkových atomech a pravidelně se střídají v hlavním makromolekulárním řetězci. Syndiotaktický polypropylen byl poprvé popsán Nattou a d. v patentu USA č. 3 258 455. Nattova skupina získala syndiotaktický polypropylen s použitím katalyzátoru, připraveného z chloridu titanitého a diethylaluminiummonochloridu. Další patent Natty a d., patent USA č. 3 305 538, popisuje použití triacetylacetonátu vanadu nebo halogenovaných sloučenin vanadu v kombinaci s organo-hliníty sloučeninami pro výrobu syndiotaktického polypropyleny. Emrickův patent USA č. 3 364 190 popisuje katalytický systém, složený z jemně rozpuštěného chloridu titanitého nebo vanaditého, chloridu hlinitého trialkylaluminia a Lewisovy báze, obsahující fosfor, pro výrobu syndiotaktického polypropyleny.

25

Jak je uvedeno v citovaných patentech a známo, liší se struktura a vlastnosti syndiotaktického polypropyleny významně od isotaktického polypropyleny. Pro isotaktickou strukturu se nejčastěji uvádí, že má methylové skupiny připojeny k terciárním uhlíkovým atomům po sobě následujících monomerních jednotek na téže straně hypotetické roviny, procházející hlavním polymerním řetězcem, tj. methylové skupiny jsou všechny například nad nebo pod rovinou. S použitím vzorce ve Fischerově projekci se stereochemická sekvence isotaktického polypropyleny popisuje takto :

30



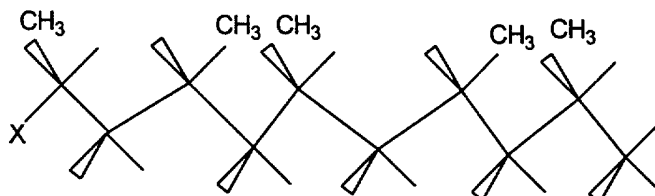
35

Jiný způsob zápisu struktury je s použitím NMR. Boveyova NMR nomenklatura pro isotaktickou pentádu je . . . mmmm . . . , kde každé "m" představuje "mesodyádu", neboli po sobě jdoucí methylové skupiny na téže straně roviny. Jak je známo, jakákoli odchylka nebo inverze struktury řetězce snižuje stupeň isotakticity a krystalinity polymeru.

40

Na rozdíl od isotaktické struktury patří mezi syndiotaktické polymery ty, u nichž methylové skupiny, připojené k terciárním uhlíkovým atomům po sobě následujících monomerních jednotek v řetězci, leží na opačných stranách roviny polymeru. Syndiotaktický polypropylen lze v cikcak zobrazení znázornit takto :

45



S použitím Fischerovy projekce se struktura syndiotaktického polymeru znázorňuje takto:



- 5 V nomenklatuře NMR se tato pentáda popisuje jako . . .rrrr. . . , kde každé "r" představuje "racemickou" dyádu, tj. po sobě následující methylová skupiny střídavě na opačných stranách roviny. Procento dyád r v řetězci určuje stupeň syndiotakticity polymeru. Syndiotaktické polymery jsou krystalické a podobně jako isotaktické polymery nerozpustná v xylenu. Tato krystalinita odlišuje jak syndiotaktické, tak isotaktické polymery od ataktického polymeru, který je v xylenu rozpustný. Ataktický polymer nevykazuje pravidelnost konfigurace opakujících se jednotek v polymerním řetězci a tvoří v podstatě voskovitý produkt.

- Určitý katalyzátor sice může být použitelný pro výrobu všech tří typů polymeru, ale je žádoucí, aby produkoval převážně isotaktický nebo syndiotaktický polymer s velmi malým podílem ataktického polymeru. Katalyzátory, které produkují isotaktické polyolefiny, jsou popsány v EP-A-284 708, US-A-4 794 096 a US-A-4 975 403. Tyto publikace popisují chirální stereorigidní metallocenové katalyzátory, které polymerují olefiny za vzniku isotaktických polymerů a jsou zvláště vhodné pro polymeraci vysoce isotaktického polypropylenu. Tento vynález však nabízí odlišnou skupinu metallocenních katalyzátorů, které jsou vhodné pro polymeraci syndiotaktických polyolefinů, konkrétně syndiotaktického polypropylenu.

- Kromě nově objeveného katalyzátoru nabízí tento vynález také syndiotaktický polypropylen s novou mikrostrukturou. Bylo zjištěno, že struktura katalyzátoru nejenže ovlivňuje vznik syndiotaktického polymeru oproti isotaktickému polymeru, ale zdá se, že rovněž ovlivňuje typ a počet odchylek v řetězci od principiálně se opakujících jednotek v polymeru. Dříve se mělo za to, že katalyzátory, používané k výrobě syndiotaktického polypropylenu, vykonávají v polymeračním mechanismu kontrolu konce řetězce. Tyto dříve známé katalyzátory, například ty, které jsou popsány Nattou a d. v citovaných patentech, produkují převážně syndiotaktické polymery se strukturou



- nebo v nomenklatuře NMR... rrrrrrrrrrr... . NMR analýza pro tuto strukturu syndiotaktického polypropylenu je uvedena v Zambelli a d., Macromolecules, díl 13, str. 267 až 270 /1980/. Zambelliho analýza vykazuje převahu jedné mesodyády nad jakoukoli další odchylkou v řetězci. Bylo však zjištěno, že katalyzátory podle tohoto vynálezu produkují polymer s odlišnou než dosud známou mikrostrukturou, který má navíc vysoké procento racemických dyád ve struktuře.

40 Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je metallocenový katalyzátor pro použití při výrobě syndiotaktických polyolefinů, jehož strukturu popisuje obecný vzorec

$$45 \quad R''(CpR_n)(CpR'_m)MeQ_k$$

kde každý ze zbytků (CpR_n) a (CpR'_m) představuje vzájemně stericky odlišný, popřípadě substituovaný cyklopentadienylový kruh; každý ze symbolů R, které jsou stejné nebo různé,

představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku; každý ze symbolů R' , které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku; R'' představuje strukturní můstek mezi kruhy Cp, který dodává kruhům Cp v katalyzátoru stereorigiditu; Me představuje titan, zirkonium nebo hafnium; Q představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku nebo halogen; k, n a m představují čísla, pro něž platí $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$; $1 \leq m \leq 4$.

Dále je předmětem vynálezu také způsob přípravy výše popsaného metallocenového katalyzátoru, jehož podstata spočívá v tom, že se popřípadě substituovaný cyklopentadien uvede do styku s popřípadě substituovaným fulvenem, vzniklý přemostěný popřípadě substituovaný dicyklopentadien se uvede do styku se sloučeninou kovu obecného vzorce MeQ_k , kde Me představuje titan, zirkonium nebo hafnium. Q je vždy uhlovodíkový zbytek, obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo halogen, a k představuje číslo, vyhovující vztahu $0 \leq k \leq 4$, a vzniklý komplex přemostěného popřípadě substituovaného dicyklopentadienu se sloučeninou kovu se popřípadě izoluje.

Konečně je předmětem vynálezu také způsob polymerace olefinického monomeru na syndiotaktický polyolefin, při němž se do polymerační reakční zóny, obsahující olefinický monomer, zavede katalyzátor a reakční zóna se udržuje za polymeračních podmínek, jehož podstata spočívá v tom, že se jako katalyzátor použije výše popsaného metallocenového katalyzátoru.

Když se při polymeraci použije alespoň dvou rozdílných katalyzátorů výše uvedeného vzorce, získají se syndiotaktické polyolefiny se širokou distribucí molekulové hmotnosti. Také tento postup spadá do rozsahu vynálezu.

Bylo zjištěno, že vlastnosti polymeru, získávaného výše popsaným způsobem, mohou být regulovány obměňováním polymerační teploty nebo struktury katalyzátoru. Zejména bylo zjištěno, že vyšší polymerační teplota vede k syndiotaktickému polymeru se smíšenou mikrostrukturou. Bylo rovněž zjištěno, že teplota tavení polymeru je ovlivňována reakční teplotou, poměrem katalyzátor-kokatalyzátor a strukturou katalyzátoru. Při vyšší reakční teplotě obecně vzniká méně krystalický polymer s nižší teplotou tavení. Obměňováním struktury katalyzátoru je možno získávat polymerní produkty s různými teplotami tání.

Katalyzátory podle vynálezu poskytují nejen syndiotaktický polyolefin, zejména polypropylen, nýbrž poskytují i polymery s novou odlišnou mikrostrukturou.

Jestliže se propylen nebo jiné alfa-olefiny polymerují s použitím katalyzátoru, sestávajícího ze sloučeniny přechodového kovu, obsahuje polymerní produkt nejčastěji směs amorfni ataktické a krystalické v xylenu nerozpustné frakce. Krystalická frakce může obsahovat buď isotaktický nebo syndiotaktický polymer nebo směs obou. Vysoce iso-specifické metallocenové katalyzátory jsou popsány v EP-A-284 708, US-A-4 794 096 a US-A-4 975 403. Na rozdíl od katalyzátorů, popsaných v těchto publikacích, jsou katalyzátory podle vynálezu syndio-specifické a produkují polymer s vysokým syndiotaktickým indexem. Bylo zjištěno, že syndiotaktické polymery obecně mají nižší krystalizační teplo, než odpovídající isotaktické polymery. Navíc při stejném počtu poruch v polymerním řetězci mají syndiotaktické polymery vyšší teplotu tavení než isotaktické polymery.

Metallocenové katalyzátory podle vynálezu mohou být popsány obecným vzorcem $R''/CpR_n/CpR'_m/MeQ_k$, kde Cp je cyklopentadienylový nebo substituovaný cyklopentadienový kruh. R_n a R'_m jsou uhlovodíkové zbytky s 1 až 20 uhlíkovými atomy. R_n mohou být stejné nebo různé a R'_m také mohou být stejné nebo různé. R'' je strukturní můstek mezi dvěma Cp kruhy, dodávající Cp kruhům v katalyzátoru stereorigiditu, a je výhodně volen ze skupiny, zahrnující alkylový zbytek s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo uhlovodíkový zbytek, obsahující křemík,

germanium, fosfor, dusík, bor nebo hliník. Me je kov skupiny 4b, 5b nebo 6b periodické tabulky prvků. Q je uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíkovými atomy nebo halogen, $0 \leq k \leq 3$, $0 \leq n \leq 4$ a $1 \leq m \leq 4$. Aby byl katalyzátor syndio-specifický, bylo zjištěno, že Cp kruhy v metallocenovém katalyzátoru musejí být substituovány v podstatě odlišným způsobem, tak, aby mezi
 5 dvěma Cp kruhy byla sterická odlišnost, a proto se R'_m volí tak, aby kruh $/CpR'_m/$ byl substituován podstatně odlišně než $/CpR_n/$. Pro účel výroby syndiotaktického polymeru se zdají být důležité charakteristiky skupin, substituovaných přímo na cyklopentadienových kruzích. Zde používaný výraz "sterická odlišnost" nebo "stericky odlišný" tedy má označovat rozdíl ve sterických charakteristikách Cp kruhů, který ovládá přístup každé další monomerní jednotky,
 10 která je přidávána k polymernímu řetězci. Sterická odlišnost mezi Cp kruhy působí tak, že brání přibližujícímu se monomeru v náhodném přístupu a ovládá přístup tak, že každý monomer je k polymernímu řetězci přidáván v syndiotaktické konfiguraci.

Aniž by to omezovalo rozsah vynálezu, má se za to, že při polymerační reakci jak katalyzátor, tak
 15 přístupující monomerní jednotky při každém přidání monomeru k polymernímu řetězci isomerují. Tato isomerace monomeru, která je regulována sterickým bráněním odlišně substituovaných Cp kruhů, vede ke střídavé konfigurační charakteristice syndiotaktických polymerů a kontrastuje s kontrolou konce řetězce, popisovanou Nattou a d. Odlišný reakční mechanismus také vede k odlišné struktuře polymeru.

20 Ve výhodném katalyzátoru podle vynálezu je Me titan, zirkonium nebo hafnium. Q je výhodně halogen a nejvýhodněji chlor a k je výhodně 2, ale může se měnit s valencí atomu kovu. Jako příklady uhlovodíkových zbytků je možno uvést methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, amyl, isoamyl, hexyl, heptyl, oktyl, nonyl, decyl, cetyl, fenyl apod. Mezi další uhlovodíkové
 25 zbytky, použitelné v katalyzátorech podle vynálezu, patří další alkylové, arylové, alkenylové, alkylarylové nebo arylalkylové zbytky. Kromě toho R_n a R'_m mohou obsahovat uhlovodíkové zbytky, připojené k jednomu atomu v Cp kruhu stejně jako zbytky, které jsou vázány ke dvěma uhlíkovým atomům kruhu. Obr. 1 znázorňuje strukturu výhodného katalyzátoru isopropyl/fluor-enyl/cyklopentadienyl/hafniumdichloridu. Podobně výhodný je zirkoniový analog katalyzátoru,
 30 znázorněného na obr. 1.

Katalyzátor může být připraven jakýmkoli známým způsobem. Níže uvedené příklady popisují dvě metody přípravy katalyzátoru, z nichž druhá je výhodnější, poněvadž umožňuje získat
 35 stabilnější a účinnější katalyzátor. Je důležité, aby katalytický komplex byl "čistý", poněvadž při znečištěném katalyzátoru se získává obvykle nízkomolekulární amorfni polymer. Příprava katalytického komplexu obecně spočívá ve vytvoření a izolaci Cp nebo substituovaných Cp ligandů, které se pak nechávají reagovat s halogenovaným kovem za vzniku komplexu.

40 Metallocenové katalyzátory podle vynálezu jsou vhodné pro četné známé polymerační postupy včetně mnohých popisovaných pro přípravu isotaktického polypropylenu. Jestliže se katalyzátory podle vynálezu používají v těchto typech procesů, získávají se místo isotaktických polymerů syndiotaktické polymery. Další příklady polymeračních postupů, vhodných pro provádění
 45 vynálezu, jsou uvedeny například americkém patentu US-A 4975403. Tyto výhodné polymerační postupy zahrnují předpolymeraci katalyzátoru a/nebo předkontakt katalyzátoru s kokatalyzátorem a olefinickým monomerem před zavedením katalyzátoru do reakční zóny.

V souladu s dřívějšími poznatky o metallocenových katalyzátorech pro výrobu isotaktických polymerů jsou syndio-specifické katalyzátory podle vynálezu zvláště výhodné v kombinaci
 50 s hlinitým kokatalyzátorem, výhodně alumoxanem, alkylaluminielem nebo jejich směsí. Kromě toho je možno izolovat komplex mezi metallocenovým katalyzátorem, zde popisovaným, a hlinitým kokatalyzátorem podle údajů v evropském patentu č. 226 463, zveřejněném 24.6.1987, jehož majitelem je Exxon Chemical Patents Inc, a autorem Howard Turner. Jak je v něm uvedeno, metallocen se nechává reagovat s přebytkem alumoxanu v přítomnosti vhodného

rozpouštědla. Komplex metallocenu a alumoxanu může být izolován a použit jako katalyzátor podle tohoto vynálezu.

Alumoxany, použitelné v kombinaci s katalyzátory podle vynálezu, buď při polymerační reakci nebo při vytváření komplexu podle Turnera, mohou být znázorněny obecným vzorcem $/R-Al-O-/$ v cyklické formě a $R/R-Al-O/n-AlR_2$ v lineární formě, přičemž R je alkylová skupina s 1 až 5 uhlíkovými atomy a n je celé číslo 1 až asi 20. Nejvýhodněji je R methylová skupina. Alumoxany je možno připravit různými známými způsoby. Výhodně se připravují uváděním vody do styku s roztokem trialkylaluminia, například trimethylaluminia, ve vhodném rozpouštědle, jako je benzen. Jinou výhodnou metodou je příprava alumoxanu v přítomnosti hydratovaného síranu měďnatého, jak je popsána v patentu USA č. 4 404 344. Provádí se tak, že se na zředěný roztok trimethylaluminia v toluenu působí síranem měďnatým. Další hlinité kokatalyzátory, použitelné podle vynálezu, mohou být připraveny metodami, známými odborníkům.

15

Příklady provedení

Dále jsou uvedeny příklady provedení pro bližší a detailnější ilustraci výhod a přínosů vynálezu. Pro zirkoniový i hafniový metallocenový katalyzátor jsou popsány dva různé postupy syntézy, označené A a B. V obou případech se postup provádí v atmosféře inertního plynu s použitím rukavicové skříně Vacuum Atmospheres nebo Schlenkovy metody. Proces syntézy obecně zahrnuje tyto stupně: 1/ příprava halogenované nebo alkylované sloučeniny kovu, 2/ příprava ligandu, 3/ syntéza komplexu a 4/ čištění komplexu. Syntéza můstkového substituovaného dicyklopentadienylového ligandu se provádí uvedením fulvenu nebo substituovaného fulvenu do styku s cyklopentadienylem nebo substituovaným pentadienylem za reakčních podmínek, dostatečných ke vzniku můstkového dicyklopentadienu nebo substituovaného dicyklopentadienu. Jak známo, fulven je $Cp=C$, v němž je k cyklopentadienylovému kruhu dvojnou vazbou vázán uhlíkový atom. Jako substituovaný fulven se zde míní sloučenina vzorce $/CpR_a-CR'_b$, kde je fulven substituován buď na Cp kruhu nebo na koncovém uhlíkovém atomu, nebo na obou. R_a a R'_b jsou uhlovodíkové zbytky, buď stejné nebo různé, a $0 \leq a \leq 4$ a $0 \leq b \leq 2$. Zbývající tři stupně syntézy je možno provádět dále popsaným způsobem nebo jinou známou metodou. Obecný vzorec katalyzátoru pro katalyzátor, získávaný těmito způsoby, je isopropyl/fluorenyl/cyklopentadienyl/ $MeCl_2$, kde Me je podle konkrétního příkladu buď zirkonium nebo hafnium. Na obr. 1 je znázorněna struktura hafniového katalyzátoru; struktura zirkoniového katalyzátoru je v podstatě stejná, jen místo atomu Hf je Zr.

35

Příprava katalyzátoru-metoda A

V metodě A se halogenovaná sloučenina kovu připraví s použitím tetrahydrofuranu (THF) jako rozpouštědla, v důsledku čehož je THF navázán v konečném katalytickém komplexu. Konkrétně $MeCl_4THF$ se připraví postupem jako v Manzer L., Inorg. Synth. 21, 135-36 /1982/. V dále uvedených příkladech je Me zirkonium a hafnium, ale může zahrnovat i titan nebo další přechodové kovy.

40

Substituovaný dicyklopentadienylový ligand může být připraven různými známými způsoby v závislosti na volbě konkrétního můstku nebo substituentů kruhu. Ve výhodných provedeních, popsaných v příkladech, je ligandem 2,2-isopropyl/fluoren/cyklopentadien. Připravuje se tak, že 44 g /0,25 mol/ fluorenu se rozpustí v 350 ml THF v baňce s kulatým dnem, opatřené postranním vývodem a kapací nálevkou. V nálevce je obsaženo 0,25 mol methylithia CH_3Li v etheru /1,4 M/. CH_3Li se po kapkách přidává k roztoku fluorenu a tmavě oranžovo-červený roztok se několik hodin míchá. Po skončení vývinu plynu se roztok ochladí na $-78^\circ C$ a po kapkách se k němu přidá 100 ml THF, obsahujícího 26,5 g /0,25 mol/ 6,6-dimethylfulvenu. Červený roztok se postupně ohřeje na teplotu místnosti a míchá se přes noc. Pak se na roztok působí 200 ml vody

50

a míchá se 10 min. Organické frakce roztoku se několikrát extrahují 100 ml podíly diethyletheru a spojené organické fáze se suší nad síranem hořečnatým. Po odstranění etheru z organických fází zůstává žlutá pevná látka, která se rozpustí v 500 ml chloroformu a překrystaluje přidávkem přebytku methanolu při 2 °C za vzniku bílého prášku.

5

Elementární analýzou ligandu bylo zjištěno 91,8 % hmotnostních uhlíku a 7,4 % hmotnostních vodíku ve sloučenině. To odpovídá hmotnostním poměrům 92,6 % uhlíku a 7,4 % vodíku pro $C_{21}H_{20}$. NMR spektrum ligandu určuje strukturu tak, že obsahuje jeden cyklopentadienylový kruh, připojený isopropylovým můstkem ke druhému cyklopentadienylovému kruhu, který je substituován tak, že tvoří fluorenylový zbytek.

10

Syndio-specifický katalytický komplex byl syntetizován s použitím ligandu a komplexu tetrachlorid kovu - THF. Katalyzátor se získá přidáním 0,05 mol n-butyllithia v hexanu /1,6 M/ po kapkách ke 100 ml roztoku THF, obsahujícího 6,8 g /0,025 mol/ výše popsaného Cp ligandu. Roztok se 12 h míchá při 35 °C, načež se 9,4 g /0,025 mol/ $ZrCl_4 \cdot 2THF$, obsaženého v 200 ml THF, rychle převede kanylou spolu s roztokem ligandu za intenzivního míchání do 500 ml baňky s kulatým dnem. Tmavě oranžovo-červený roztok se míchá 12 h za podmínek zpětného toku. Odstraněním rozpouštědel za vakua se izoluje směs $LiCl$ a červené pevné látky.

15

Katalytické komplexy, vyráběné metodou A, se ukazují být poněkud znečištěné a velmi citlivé na vzduch a vlhkost. Proto se v dále uvedených příkladech katalyzátory, získané metodou A, čistí s použitím jednoho nebo více následujících postupů:

20

1. Extrakce pentanem. Stopová množství žluté nečistoty, obsažené v pevném červeném katalytickém komplexu, se opakovaně extrahují pentanem, dokud pentan není bezbarvý.

25

2. Frakční rekrystalizace. Červený komplex se oddělí od bílého $LiCl$ rozpouštěním ve 100 ml toluenu, přefiltrováním přes jemně porézní skleněnou fritu a vytvořením nasyceného roztoku přidáním pentanu. Červený zirkoniový komplex se izoluje krystalizací při -20 °C.

30

3. Chromatografie na bioperličkách. 50 g bioperlíček SM-2 /kulovitý makroretikulární kopolymer styren-divinylbenzen 20 až 50 mesh 0,833 až asi 0,295 mm od Bio-Rad Laboratories/ se suší po dobu 48 h za vakua při 70 °C v koloně 30 x 1,5 cm. Pak se perličky několik hodin ekvilibrují toluenem. Koncentrovaný roztok červeného katalytického komplexu v toluenu se eluuje z kolony pomocí 150 až 200 ml toluenu. Komplex se získá odpařením toluenu ve vakuu.

35

Postup přípravy katalyzátoru - metoda B

Metoda B jako alternativní metoda přípravy poskytuje katalyzátory, které jsou stabilnější na vzduchu, účinnější a produkují vyšší podíl syndiotaktického polypropyleny. V tomto postupu se používá methylenchlorid jako nekoordinační rozpouštědlo. V dále popsaném postupu je jako přechodový kov uvedeno hafnium, ale postup je možno přizpůsobit použití zirkonia, titanu nebo dalších přechodových kovů. Substituovaný dicyklopentadienylový ligand se syntetizuje v THF stejně jako v metodě A. Červená dilithná sůl ligandu /0,025 mol/ se izoluje stejně jako v metodě A odstraněním rozpouštědel za vakua a promytím pentanem. Izolovaná červená dilithná sůl se rozpustí ve 125 ml chladného methylenchloridu a ekvivalentní množství /0,025 mol/ $HfCl_4$ se odděleně suspenduje ve 125 ml methylenchloridu při -78 °C. Suspenze $HfCl_4$ se rychle převede kanylou do baňky, obsahující roztok ligandu. Směs se míchá 2h při -78 °C, nechá se pomalu ohřát na 25 °C a míchá se dalších 12 h. Nerozpustná bílá sůl / $LiCl$ / se odfiltruje. Chlazením hnědo-žlutého roztoku methylenchloridu na -20 °C po dobu 12 h a odkanylováním supernatantu se získá žlutý prášek, mírně citlivý vůči vzduchu. Jasně žlutý produkt se promyje na skleněné fritě opakovaným odfiltrováváním chladného supernatantu, který se nad něj zpět přivádí. Katalytický komplex se izoluje odčerpáním rozpouštědel ve vakuu a skladuje se pod suchým deoxygenovaným argonem. Postupem se získá 5,5 g katalytického komplexu.

40

45

50

- Elementární analýzou hafniového katalytického komplexu, připraveného metodou B, bylo zjištěno, že katalyzátor sestává z 48,79 % hmotnostních uhlíku, 3,4 % hmotnostních vodíku, 15,14 % hmotnostních chloru a 33,2 % hmotnostních hafnia. Tyto výsledky souhlasí s teoretickou analýzou pro $C_{21}H_{18}HfCl_2$, která činí 48,39 % uhlíku, 3,45 % vodíku, 13,59 % chloru a 34,11 % hafnia. Podobně zirkoniové katalyzátory, vyrobené metodou B, vykázaly elementární analýzu, blízkou očekávané teoretické hodnotě. Některé z hafniových komplexů, uvedených v následujících příkladech, byly vyrobeny s použitím $HfCl_4$ čistoty 96 %, který obsahuje také asi 4 % $ZrCl_4$. Další katalytické vzorky byly vyrobeny s použitím $HfCl_4$ čistoty 99,99 %. Rozdíly je možno pozorovat na distribuci molekulových hmotností polymerů, vyrobených s čistým Hf katalyzátorem oproti polymerům, vyrobeným s použitím katalyzátorů, které obsahují malé procento zirkonia. Smíšený katalyzátor produkuje polymer se širší distribucí molekulové hmotnosti, než vzniká s čistým katalytickým systémem.
- Následující příklady slouží k podrobnější ilustraci vynálezu a jeho různých výhod. Výsledky polymeračního procesu a analýzy polymeru jsou uvedeny pro příklady 1 až 17 v tabulce I a pro příklady 18 až 33 v tabulce II.

Příklad 1

- Polymerace propylenu se provádí s použitím 0,16 mg isopropyl/cyklopentadienyl/fluorenyl-zirkoniumdichloridu, získaného výše popsanou metodou A. Katalyzátor je přečištěn frakční rekrytalizací. Katalyzátor se 20 min uvádí do před běžného kontaktu s toluenovým roztokem, obsahujícím 10,7 % hmotnostních methylalumoxanu (MAO) o průměrné molekulové hmotnosti asi 1300. Alumoxan slouží jako kokatalyzátor při polymerační reakci. Při polymeraci se používá 10 ml roztoku MAO. Roztok katalyzátoru a kokatalyzátoru se pak při teplotě místnosti přidá do reaktoru Zipperclave, načež se přidá 1,2 l kapalného propylenu. Obsah reaktoru se pak zahřeje na polymerační teplotu, která je v tabulkách I a II uvedena jako T a která činí 20 °C, za méně než asi 5 min. Během této doby dochází k prepolymeraci katalyzátoru. Polymerační reakce se nechá probíhat 60 min, během nichž se reaktor udržuje na polymerační teplotě. Polymerace se ukončí rychlým odvětráním monomeru. Obsah reaktoru se promyje 50 % methanolem ve zředěném roztoku HCl a vysuší ve vakuu. Polymeraci se získá 14 g polypropylenu "jako takového", tj. bez další izolace nebo čištění.

Analýza polymeru

- Polymer se analyzuje ke zjištění teploty tavení T_m , krystalizačního tepla H_c , molekulových hmotností M_p , M_w a M_n , procenta podílu nerozpustného v xylenu XI a syndiotaktického indexu SI. Pokud není uvedeno jinak, provádějí se analýzy na frakci polymeru, nerozpustné v xylenu, která zahrnuje syndiotaktickou frakci a veškerý vzniklý isotaktický polymer. Aťákický polymer se odstraní rozpuštěním polymerní, ho produktu v horkém xylenu, ochlazením roztoku na 0 °C a vysrážením frakce, nerozpustné v xylenu. Opakovanými rekrytalizacemi tímto způsobem se z frakce, nerozpustné v xylenu, odstraní v podstatě veškerý ataktický polymer.

- Teploty tavení T_m se odvodí s použitím známých dat diferenční kalorimetrie (DSC). Teploty T_{m1} a T_{m2} , uvedené v tabulkách I a II, nejsou právě rovnovážné teploty tavení, ale jsou to píkové teploty DSC. U polypropylenu není neobvyklé získávat horní i dolní píkovou teplotu, tj. dva píky, a obě teploty tavení jsou uvedeny v tabulkách I a II, při čemž spodní teplota tavení je označena T_{m1} a horní T_{m2} . Právě rovnovážné teploty tavení, získané po době několika hodin, by nejpravděpodobněji byly o několik stupňů vyšší než spodní píkové teploty tavení v DSC. Jak je známo, tep lota tavení u polypropylenu je určována krystalinitou frakce polymeru, nerozpustné v xylenu. To se potvrdilo naměřením teplot tavení DSC před a po odstranění v xylenu rozpustné

čili ataktické formy polymeru. Po odstranění většiny ataktického polymeru vykázaly výsledky rozdíl v teplotách tavení pouze 1 až 2 °C. Jak je uvedeno v tabulce I, byly pro polymer, vyrobený v příkladu 1, stanoveny teploty tavení 145 °C a 150 °C. DSC data byla použita rovněž ke stanovení tepla krystalizace, uvedeného v tabulkách I a II jako Hc a měřeného v J/g. Teploty tavení a Hc byly stanovovány na vzorku "jako takovém" před odstraněním ataktického polymeru.

Molekulové hmotnosti polymeru byly vypočteny s pomocí analýzy gelovou permeační chromatografií /GPC/, provedené na přístroji Waters 150C se sloupcem Jordiho gelu a ultravysokomolekulárním směsným ložem. Rozpouštědlem byl trichlorbenzen a pracovní teplota byla 140 °C. Z GPC bylo pro frakci vyrobeného polymeru, nerozpustnou v xylenu, odvozeno Mp, což je maximální molekulová hmotnost. Mn, což je číselná průměrná molekulová hmotnost, a Mw, což je hmotnostní průměrná molekulová hmotnost. Distribuce molekulové hmotnosti MWD se obvykle měří jako podíl Mw a Mn. Hodnoty, stanovené pro tento vzorek, jsou uvedeny v tabulce I. GPC analýza byla použita rovněž k stanovení syndiotaktického indexu SI %, uvedeného v tabulkách I a II. Syndiotaktický index je procentický podíl syndiotaktické struktury, produkované polymerační reakcí, a stanovuje se z molekulových hmotností na vzorcích "jako takových".

NMR analýza byla použita ke stanovení mikrostruktury polymeru. Vzorek vyrobeného polymeru byl rozpuštěn ve 20 % roztoku 1,2,4-trichlorbenzen/d₆-benzenu a měřen na spektrometru Bruker AM 300 WB s použitím metody širokopásmového rušení interakce spinů s inverzním hradlem. Experimentální podmínky byly tyto: vysílací frekvence 75,47 MHz, rušící frekvence 300,3 MHz, doba opakování pulzu 12 s, doba snímání 1,38 s, úhel pulzu 90° /šířka pulzu 11,5 mikrosekund/, velikost paměti 74K bodů, spektrální rozmezí 12195 Hz. Bylo shromážděno sedm tisíc přechodů a teplota sondy byla nastavena na 133 °C. NMR spektrum vyrobeného polymeru, jednou překrystalovaného z xylenu, je uvedeno na obr. 2. Vypočtené a pozorované hodnoty pro spektra jsou uvedeny v tabulce III, kde příklad 1 představuje data pro vzorek, překrystalovaný jednou z xylenu, a příklad 1A představuje data pro vzorek, překrystalovaný třikrát z xylenu. Vypočtené hodnoty byly odvozeny s použitím Bernoulliho pravděpodobnostních rovnic, popsanych v Inoue Y. a d., Polymer, díl 25, str. 1640 /1984/ a známých.

Výsledky ukazují, že vzorek, překrystalovaný jednou z xylenu, má procento racemických dyád /r/ 95 %. Pro vzorek překrystalovaný třikrát z xylenu je procento r dyád 98 %, což ukazuje, že polymer obsahuje 2 % nebo méně mesodyád /m/. NMR spektrum dále ukazuje, že mesodyády se vyskytují převážně ve dvojicích, tj. jako mm triády, oproti dříve známé struktuře s osamocenou m dyádou v řetězci.

Katalyzátory podle vynálezu tedy produkují polymerní produkt s novou dosud neznámou mikrostrukturou.

Příklad 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, avšak při polymerační reakci se jako spolurozpouštědlo použije 500 ml toluenu. Při polymeraci se použije 1 g MAO a reakční teplota je 50 °C. Spolu s polymerním produktem se získá 15 g oleje. Polymer byl analyzován výše uvedenými postupy a výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Opakují se postupy podle příkladu 2, avšak jako přechodový kov v katalyzátoru se použije hafnium. Další reakční podmínky jsou uvedeny v tabulce I, rovněž tak výsledky analýzy vlastností získaného polymeru.

- Na obr. 4, resp. 5, jsou uvedena IR spektra pro polymer, vyrobený v příkladech 7, resp. 8. Charakteristické pásy při 977 a 962 cm^{-1} pro syndiotaktický polypropylen jsou snadno viditelné. Přítomnost těchto pásů potvrzuje syndiotaktickou strukturu polymeru. Odpovídající pásy pro isotaktický polypropylen jsou 995 a 974.

Příklady 4 až 8

- Opakují se postupy příkladu 1 s výjimkou odlišných reakčních podmínek, uvedených v tabulce I. Kromě toho se v příkladu 4 použije jako čisticí metoda chromatografie, a v příkladu 5 se nepoužije žádný čisticí postup. Výsledky polymerace a analýzy polymeru jsou uvedeny v tabulce I.

- Na obr. 3, resp. 4, jsou uvedena IR spektra pro polymer, vyroben v příkladech 7, resp. 8. Charakteristické pásy při 977 a 962 cm^{-1} pro syndiotaktický polypropylen jsou snadno viditelné. Přítomnost těchto pásů potvrzuje syndiotaktickou strukturu polymeru. Odpovídající pásy pro isotaktický polypropylen jsou 995 a 974.

Příklady 9 až 16

- Opakují se postupy příkladu 1 s výjimkou změn množství katalyzátorů a kokatalyzátorů, uvedených v tabulce I. Kromě toho se katalyzátory v příkladech 9 až 13 a 15 čistí jak extrakcí pentanem, tak frakční rekrytalizací. V příkladu 14 se jako čisticí postup používá extrakce pentanem a chromatografie. V příkladu 16 se nepoužívá žádný čisticí postup.

Příklad 17

- Opakují se postupy příkladu 1, avšak jako přechodový kov katalyzátoru se použije hafnium. Ostatní reakční podmínky jsou uvedeny v tabulce I. Katalyzátor se čistí extrakcí pentanem a frakční rekrytalizací. Výsledky polymerace jsou uvedeny v tabulce I.

Příklady 18 a 19

- Hafniový metallocenový katalyzátor se syntetizuje metodou B a s použitím HfCl_4 čistoty 95 %, který obsahuje asi 4 % ZrCl_4 . Polymerace se provádí postupy podle příkladu 1 za podmínek, uvedených v tabulce II. Polymery se analyzují postupy, uvedenými v příkladu 1, a výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Příklady 20 až 31

- Zirkoniový metallocenový katalyzátor se připravuje postupem podle metody B a polymerace propylenu se provádí za podmínek, uvedených pro každý příklad v tabulce II. Polymerní produkt se analyzuje postupy příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Je nutno upozornit, že v příkladech 20 až 22 se syndiotaktický index SI stanovuje pro frakci, nerozpustnou v xylenu. Syndiotaktický index pro tyto frakce je téměř 100 %. Pozorovaná NMR spektrální data pro příklady 20 a 22 jsou uvedena v tabulce IV. Data, uvedená pro příklady 20 a 22, byla shromážděna z polymerů, vyrobených v příkladech 20, resp. 22, a překrytalovaných jednou z xylenu. Příklad 22A se vztahuje na polymer podle příkladu 22, který je překrytalován třikrát z xylenu.

Příklady 32 a 33

5 Hafniový metallocenový katalyzátor se připraví postupem podle metody B. Katalyzátor v příkladu 32 se připraví s použitím HfCl_4 čistoty 99 %, zatímco katalyzátor v příkladu 33 s použitím HfCl_4 čistoty 95 %, který obsahuje asi 4 % ZrCl_4 . Polymerace se provádí postupy příkladu 1 za podmínek, uvedených v tabulce II. Výsledky analýzy polymeru, vyrobeného v těchto příkladech, jsou rovněž uvedeny v tabulce II. NMR data pro příklad 33 jsou uvedena v tabulce IV, přičemž vzorek byl překrystalován jednou z xylenu /příklad 33/ a třikrát z xylenu /příklad 33A/.

15 Data, uvedená v tabulkách I až IV a na obr. 2 a 3, ukazují, že katalyzátory podle vynálezu produkují převážně syndiotaktický polymer, který má vysokou krystalinitu a novou mikrostrukturu. Zejména NMR data, uvedená v tabulkách III a IV, potvrzují, že frakce, nerozpustná v xylenu, obsahuje velmi vysoké procento syndiotaktického polymeru a velmi málo, pokud vůbec nějaký, isotaktického polymeru. Kromě toho, syndiotaktický polymer obsahuje vysoké procento "r" skupin a pentád "rrrr", což ukazuje, že existuje jen velmi malé procento odchylek od struktury "...rrrr..." polymerního řetězce. Odchylky, které existují, jsou převážně typu "mm". Výsledky pro příklad IA v tabulce III skutečně potvrzují, že jediná odchylka v řetězci je typu "mm" Ostatní vzorky v NMR ukazují převahu odchylky "mm" nad odchylkou "m" Byla tedy objevena nová mikrostruktura syndiotaktického polypropylenu.

25 Data v tabulkách I a II ukazují na vysokou krystalinitu polymerního produktu. Relativně vysoké teploty tavení T_m1 a T_m2 a relativně vysoká krystalizační tepla H_c ukazují, že polymery jsou vysoce krystalické. Tyto údaje dále indikují korelaci mezi polymerační reakční teplotou T a teplotami tavení, molekulovými hmotnostmi a krystalizačními teplotami polymeru. Se zvyšováním reakční teploty všechny tyto tři vlastnosti klesají. Zdá se rovněž, že existuje rozmezí teploty, v němž je výtěžek polymeru maximální. Toto teplotní rozmezí se mění s typem použitého katalyzátoru, ale nejčastěji je mezi 50 a 70 °C. Zdá se, že rovněž koncentrace methylalumoxanu /MAO/ ovlivňuje výtěžek polymeru. Údaje naznačují, že do určitého bodu čím větší je koncentrace MAO, tím vyšší je výtěžek polymeru. Zdá se také, že koncentrace MAO má určitý vliv na množství vzniklého ataktického polymeru. Zdá se, že MAO působí jako zachycovač nečistot a má tendenci snižovat množství vzniklého ataktického polymeru.

35 Údaje dále ukazují na rozdíl mezi zirkoniovými katalyzátory a hafniiovými katalyzátory podle vynálezu. Polymery, vyrobené s hafniiovými katalyzátory, se zdají být méně krystalické a mají nižší teploty tavení, než polymery, vyrobené se zirkoniovými katalyzátory. Data v tabulce IV dále ukazují, že hafniiový katalyzátor produkuje vyšší procento isotaktických bloků v polymerním řetězci, což se odráží v přítomnosti isotaktické pentády mmmm.

40 Příklady 18, 19 a 33 ukazují schopnost dosáhnout širší distribuce molekulové hmotnosti M_w/M_n použitím směsi dvou nebo více katalyzátorů podle vynálezu. Katalyzátory v těchto příkladech byly připraveny s použitím HfCl_4 , který obsahoval asi 4 % ZrCl_4 . Distribuce molekulové hmotnosti polymeru v těchto příkladech je značně vyšší než u polymeru, získaného s katalyzátorem, obsahujícím v podstatě čisté hafnium - viz příklad 32 K výrobě polymeru se širokou distribucí molekulové hmotnosti je tedy možno použít směsi dvou různých katalyzátorů.

50 Je nutno zdůraznit, že syndio-specifické katalyzátory podle vynálezu se neomezují na konkrétní struktury, uvedené v příkladech, ale zahrnují katalyzátory, popsané uvedeným obecným vzorcem, kde jeden Cp kruh je substituován v podstatě odlišným způsobem, takže je stericky odlišný. Ve výše uvedených příkladech kruhy zahrnovaly nesubstituovaný Cp kruh a Cp kruh, substituovaný tak, aby vytvořil fluorenylový zbytek, ale podobné výsledky je možno získat s použitím jiných ligandů, sestávajících z můstkových Cp kruhů, kde jeden z Cp kruhů je substituován podstatně odlišným způsobem než druhý Cp kruh, například indenyllový zbytek a Cp kruh. Cp kruh

substituovaný tetramethylem a Cp kruh, dialkyl-substituovaný Cp kruh a monoalkyl-substituovaný kruh apod.

K bližší ilustraci vynálezu slouží rovněž připojené obrázky.

5

Obr. 1 znázorňuje strukturu výhodného katalyzátoru podle vynálezu, tvořeného isopropyl/cyklopentadienyl//fluorenyl/hafniumdichloridem.

Obr. 2 je NMR spektrum polymeru, vyrobeného podle příkladu 1 s použitím isopropyl/cyklopentadienyl//fluorenyl/zirkoniumdichloridu. Polymer byl jednou překrystalován z xylenu.

10

Na obr. 3, resp. 4, je IR spektrum polymeru, vyrobeného v příkladu 7, resp. 8, přičemž polymer byl překrystalován třikrát z xylenu.

Z výše uvedeného popisu je zřejmé, že vynález poskytuje katalyzátor a postup pro přípravu syndiotaktických polyolefinů. Odborníkům je zřejmé, že kromě několika popsanych provedení je možno provádět různé modifikace a úpravy katalyzátorů a postupů, aniž by se překročil rozsah vynálezu.

20

Tabulka I - metoda A

	př.	kov	katal. /mg/	MAO ml	T °C	výtěžek g	Tm1 °C	Tm2 °C	Hc J/g	Mp/ 1000	Mw/ Mn	SI %
25	1	Zr	10,0	10,0	20	14	145	150	43	118	2,5	62
	2	Zr	10,3	1 g	50	26	129	137	45	57	1,9	68
	3	Hf	10,3	1 g	50	12		104	17	1222		46
	4	Zr	5,0	10,0	50	130	132	138	37	61		87
	5	Zr	5,1	10,0	50	83	131	138	38	62		84
30	6	Zr	5,0	0,3 g	70	22	115	127	34	71		83
	7	Zr	5,1	5,0	50	68	131	140	37	60		38
	8	Zr	5,1	10,0	50	110	132	140	38	60		42
	9	Zr	5,1	1,0	50	14	114	126	21	58		24
	10	Zr	5,0	2,5	50	34	111	122	14	60		23
35	11	Zr	5,1	5,0	50	68	119	130	21	60		38
	12	Zr	5,0	10,0	50	78	128	137	32	64		65
	13	Zr	5,0	1,0	50	83	121	132	22	59		42
	14	Zr	2,6	10,0	50	85	134	140	40	62		89
	15	Zr	5,1	10,0	50	110	125	134	29	60		42
40	16	Zr	5,1	10,0	50	115	131	138	38	62		84
	17	Hf	10,3	1 g	80	55	89	108		223		52

Tabulka II - metoda B

	př.	kov	katal. /mg/	MAO ml	T °C	výtěžek g	Tm1 °C	Tm2 °C	Hc J/g	Mp/ 1000	Mw/ Mn	SI %
5	18	Hf	10,0	10	50	58	116	125	24	644	5,4	
	19	Hf	5,0	10	50	60	117	124	24	774	4,8	
	20	Zr	0,6	10	50	162	134	140	40	69	1,8	95
	21	Zr	1,5	10	29	49	142	146	45	106	1,9	95
	22	Zr	0,6	10	70	119		134	39	54	2,0	95
10	23	Zr	0,2	10	50	27	135	140	39	69	1,9	
	24	Zr	0,6	10	50	162	134	140	40	69	1,8	
	25	Zr	0,6	10	25	26		145	44	133	1,9	
	26	Zr	0,6	10	70	119		134	39	54	2,0	
	27	Zr	1,5	10	29	49	142	146	45	106	1,9	
15	28	Zr	2,5	10	50	141	135	141	40	70	1,9	
	29	Zr	5,0	10	28	152	128	137	43	88	2,1	
	30	Zr	0,5	10	60	185	128	137	37	52	1,8	
	31	Zr	0,5	5	70	158	120	134	36	55	2,4	
	32	Hf	2,5	10	70	96	103		19	474	2,6	
20	33	Hf	10,0	10	50	27	114		26	777	5,3	

Tabulka III

	př. 1 pozor. %	vypočt. %	př. 1A pozor. %	vypočt. %
25				
% r	95	95	98	98
mmmm	0,3	0,2	0	0
mmmr	0,3	0,6	0	0
30				
rmmr	1,5	1,4	1,3	1,0
mmrr	2,4	2,9	1,9	2,1
rrmr+mmrm	1,5	1,6	0	0
mrmr	1,6	0,8	0	0
rrrr	88,0	89,1	94,7	94,7
35				
mrrr	3,9	3,1	2,2	2,1
mrrm	0,4	0,4	0	0
odch.		0,2		0,1

Tabulka IV

		př. 20 pozor. %	př. 22 pozor. %	př. 22A pozor. %	př. 33 pozor. %	př. 33A pozor. %
5	mmmm	0	0,77	0,51	2,34	2,04
	mmmr	0,23	0,45	0,31	0,73	0,76
	rmmr	1,67	1,82	1,81	2,72	2,96
	mmrr	3,58	4,25	4,06	5,72	6,44
	mrmm+rmrr	2,27	3,23	3,57	2,87	3,12
10	rrmr	1,51	2,06	1,70	1,37	1,53
	rrrr	82,71	77,58	78,12	75,7	74,55
	mr rr	6,45	7,75	9,02	7,4	8,01
	mrrm	0,68	0,73	0,93	1,08	0,55

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Metallocenový katalyzátor pro použití při výrobě syndiotaktických polyolefinů, jehož strukturu popisuje obecný vzorec



25

kde každý ze zbytků (CpR_n) a (CpR'_m) představuje vzájemně stericky odlišný, popřípadě substituovaný, cyklopentadienylový kruh; každý ze symbolů R, které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku; každý ze symbolů R', které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku; R'' představuje strukturní můstek mezi kruhy Cp, který dodává kruhům Cp v katalyzátoru stereorigiditu; Me představuje

30

titan, zirkonium nebo hafnium; Q představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku nebo halogen; k, n a m představují čísla, pro něž platí $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$; $1 \leq m \leq 4$.

35

2. Metallocenový katalyzátor podle nároku 1, kde zbytek (CpR'_m) představuje fluorenylovou nebo indenyllovou skupinu.

3. Metallocenový katalyzátor podle nároku 1, kde R'' představuje isopropyllovou skupinu.

4. Metallocenový katalyzátor podle nároku 1, kde n představuje číslo 0.

40

5. Metallocenový katalyzátor podle nároku 1, kde R'' $(CpR_n)(CpR'_m)$ tvoří isopropyl(cyklopentadienyl-1-fluorenylový) zbytek.

45

6. Metallocenový katalyzátor podle nároku 1, kde (CpR'_m) tvoří fluorenylový, indenyllový, tetra-, tri- nebo dialkylsubstituovaný cyklopentadienylový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku v každé z alkylskupin, a (CpR_n) tvoří alkylsubstituovaný nebo nesubstituovaný cyklopentadienylový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku v alkylovém substituentu.

50

7. Metallocenový katalyzátor podle nároku 1, který dále obsahuje sloučeninu hliníku, zvolenou ze souboru, zahrnujícího alumoxany, alkylhliníky a jejich směsi.

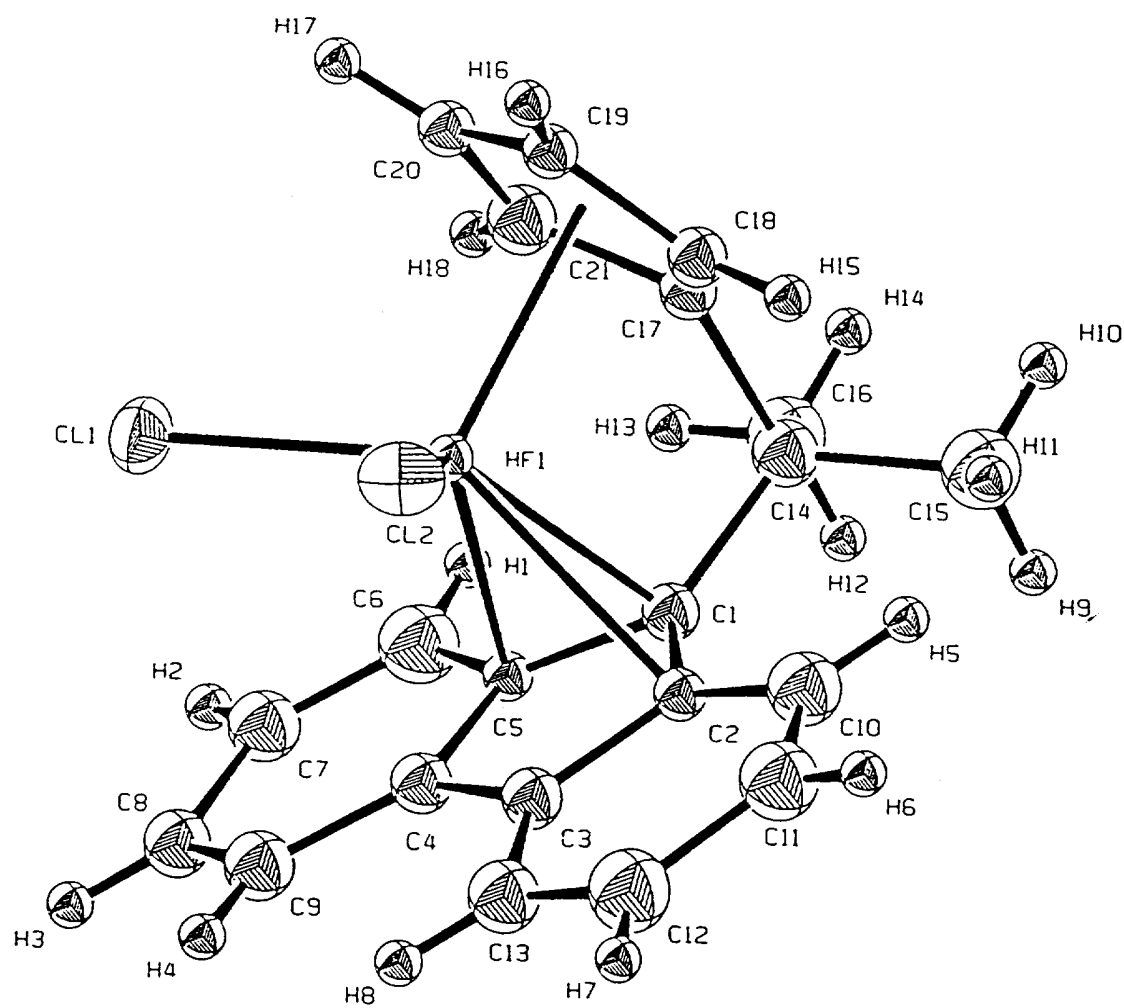
8. Metallocenový katalyzátor podle nároku 7, obsahující izolovaný komplex metallocenového katalyzátoru a sloučeniny hliníku.

9. Metallocenový katalyzátor podle některého z nároků 1 až 8, který je předpolymerován s olefinickým monomerem a sloučeninou hliníku.
- 5 10. Způsob přípravy metallocenového katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 6, **v y - z n a ě u j í c í s e t í m**, že se popřípadě substituovaný cyklopentadien uvede do styku s popřípadě substituovaným fulvenem, vzniklý přemostěný, popřípadě substituovaný, dicyklopentadien se uvede do styku se sloučeninou kovu obecného vzorce MeQ_k , kde Me představuje titan, zirkonium nebo hafnium, Q je vždy uhlovodíkový zbytek, obsahující 1 až 20
- 10 atomů uhlíku nebo halogen, a k představuje číslo, vyhovující vztahu $0 \leq k \leq 4$, a vzniklý komplex přemostěného, popřípadě substituovaného, dicyklopentadienu se sloučeninou kovu se popřípadě izoluje.
11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se kruhy výchozích látek od
- 15 sebe stericky liší.
12. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se použije cyklopentadienu a fulvenu, jejichž kruhy se v rámci definice, uvedené v nároku 1, vzájemně významně liší díky diametrálně odlišné substituci.
- 20 13. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že reakce dicyklopentadienu se sloučeninou kovu se provádí ve chlorovaném rozpouštědle.
14. Způsob polymerace olefinického monomeru na syndiotaktický polyolefin, při němž se do
- 25 polymerační reakční zóny, obsahující olefinický monomer, zavede katalyzátor a reakční zóna se udržuje za polymeračních podmínek, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako katalyzátoru použije metallocenového katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 9.
15. Způsob podle nároku 14 pro přípravu syndiotaktického polyolefinu se širokou distribucí
- 30 molekulové hmotnosti, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se použije alespoň dvou různých metallocenových katalyzátorů, definovaných v některém z nároků 1 až 9.

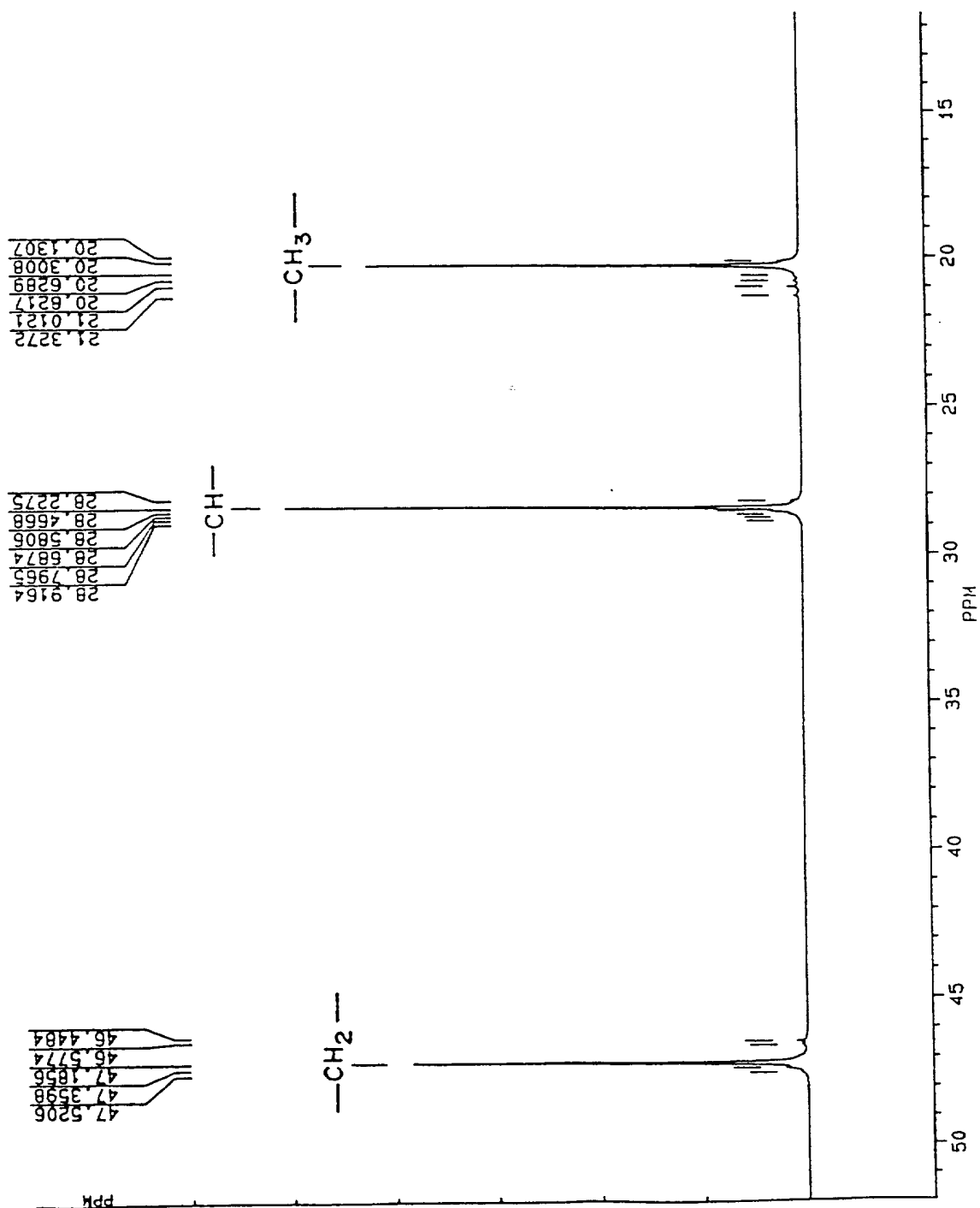
35

4 výkresy

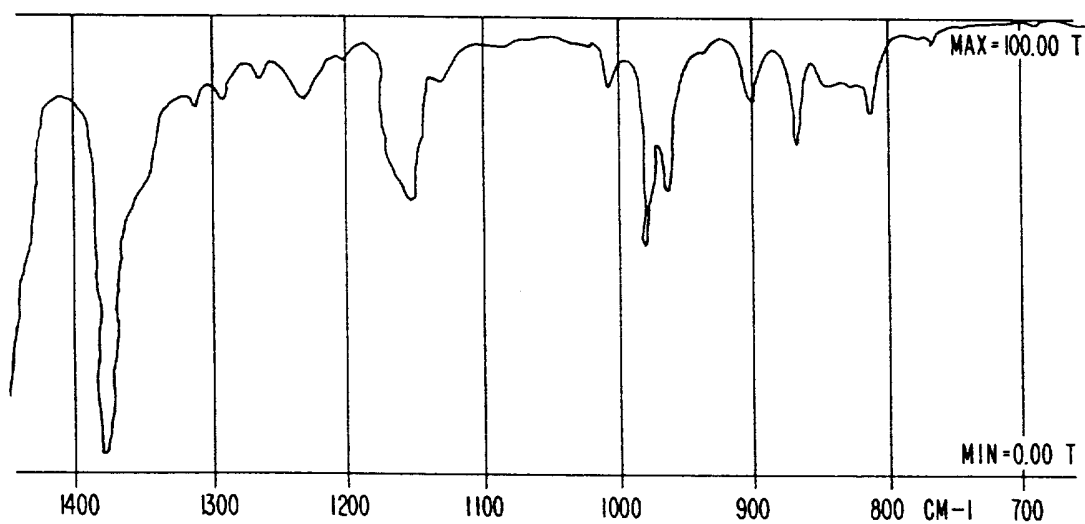
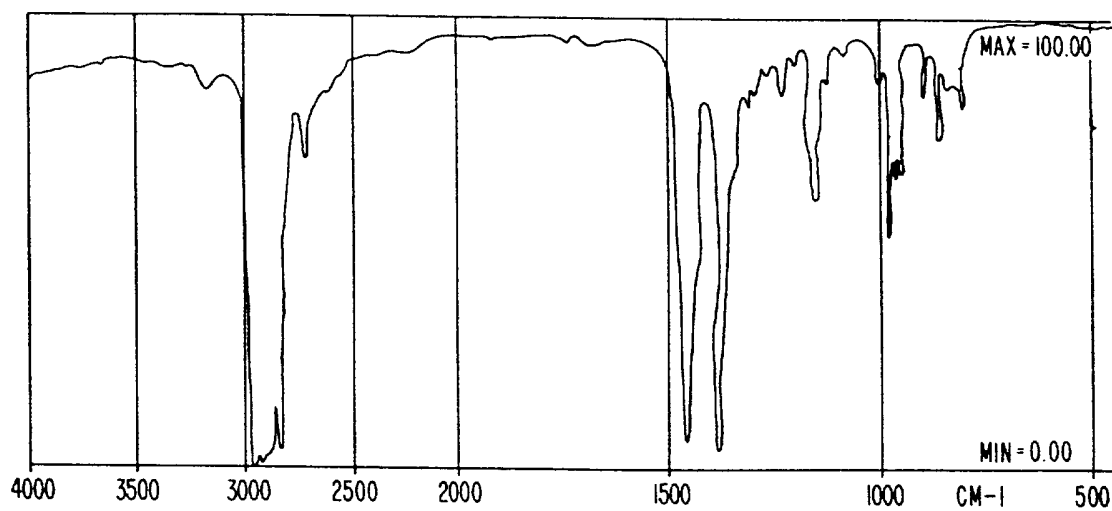
Obr. 1



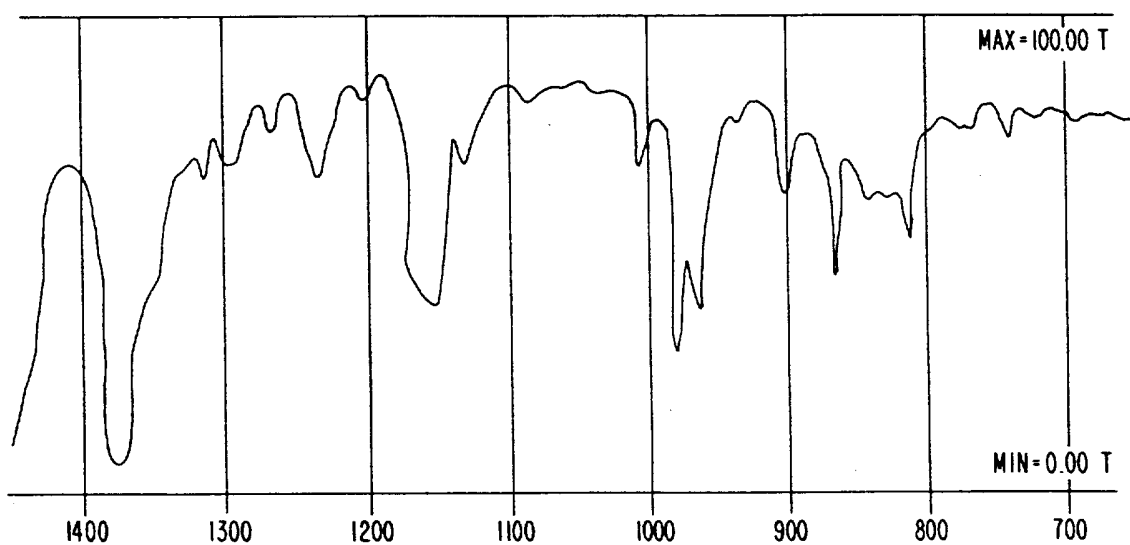
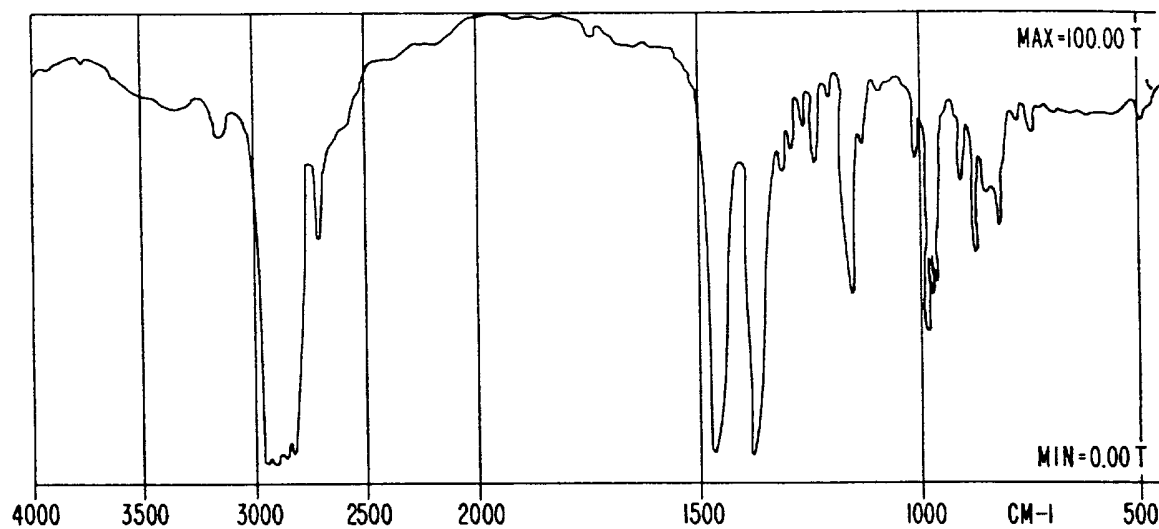
Obr. 2



CZ 283418 B6



Obr. 3



Obr. 4

Konec dokumentu