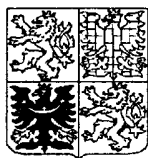


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286 841

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1990 - 4496

(22) Přihlášeno: 14.09.1990

(30) Právo přednosti:

14.09.1989 US 1989/407169
03.07.1990 US 1990/547728

(40) Zveřejněno: 17.05.2000

(Věstník č. 5/2000)

(47) Uděleno: 18.05.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.07.2000
(Věstník č. 7/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 F 7/28

C 08 F 4/76

C 08 F 10/00

(73) Majitel patentu:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;

(72) Původce vynálezu:

Stevens James C., Midland, MI, US;
Neithamer David R., Concord, CA, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Sloučenina pro přípravu katalyzátoru pro
adiční polymerace monomerů, způsob její
přípravy a způsob polymerace monomeru**

(57) Anotace:

Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém M znamená titan, Cp je cyklopentadienylová skupina nebo substituovaná cyklopentadienylová skupina, X představuje v každém jednotlivém případě atom halogenu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo alkoxyskupinu obsahující až 20 atomů uhlíku, n je 1 nebo 2, a A⁻ znamená skupinu [BQ₄]⁻, ve které B znamená bor ve valenčním stavu 3, a Q představuje v každém jednotlivém případě hydridovou skupinu, nebo dialkylamidovou skupinu, halogenidovou skupinu, alkoxidovou skupinu, aryloxidovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 atomů uhlíku, s tou podmínkou, že maximálně v jediném případě Q znamená halogenidovou skupinu. Tyto sloučeniny jsou vhodné jako komponenty katalyzátorů pro adiční polymerace monomerů.



Sloučenina pro přípravu katalyzátoru pro adiční polymerace monomerů, způsob její přípravy a způsob polymerace monomeru

5 Oblast vynálezu

Vynález se týká sloučenin, monocyklopentadienylových komplexů kovů, které slouží jako složky katalyzátorů k provádění adiční polymerace monomerů, způsobu přípravy těchto sloučenin a způsobu polymerace monomeru.

10

Dosavadní stav techniky

V EP-A-0277004 jsou popsány určité bis(cyklopentadienyl)sloučeniny kovů, které vznikají reakcí bis(cyklopentadienyl)kovových komplexů se solemi Bronstedových kyselin obsahujících nekoordinální kompatibilní anion. Ve zmíněné citaci se uvádí, že se těchto komplexů obvykle používá jako katalyzátorů polymerace olefinů.

Přes užitečnost katalyzátorů popsaných v dosavadním stavu techniky stále existuje potřeba vyvinout ještě účinnější a ještě vhodnější katalyzátory pro adiční polymerace. Výzkum, o který se předložený vynález opírá, vedl k vyvinutí zlepšených kovových komplexních sloučenin, které jsou vysoce účinné jako katalyzátory polymerace a umožňují provádět polymeraci široké palety monomerů a jejich směsí.

25

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu představují sloučeniny obecného vzorce:

30

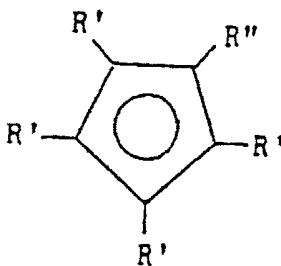


ve kterém:

M znamená titan,

35

Cp je cyklopentadienylová skupina nebo substituovaná cyklopentadienylová skupina obecného vzorce:



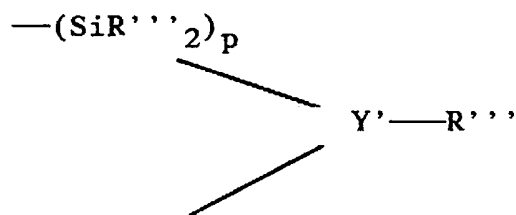
ve kterém:

40

R' nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu obsahující až 10 atomů uhlíku, a

45

R'' znamená R' nebo skupinu, která je kovalentně vázána na M obecného vzorce:



ve kterém:

5 Y' znamená atom dusíku nebo fosforu,

R''' nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu nebo jejich kombinace obsahující až 10 atomů uhlíku nebo křemíku, a

10

p je celé číslo od 1 do 4,

X nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě atom halogenu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo alkoxyskupinu obsahující až 20 atomů uhlíku,

15

n je 1 nebo 2, a

A' znamená skupinu

20

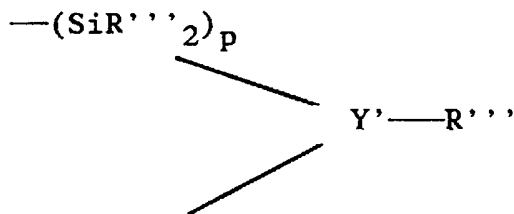


ve které B znamená bor ve valenčním stavu 3, a

25 Q nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě hydridovou skupinu, nebo dialkylamidovou skupinu, halogenidovou skupinu, alkoxidovou skupinu, aryloxidovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 atomů uhlíku, s tou podmínkou, že maximálně v jediném případě Q znamená halogenidovou skupinu.

30

Ve výhodném provedení v této sloučenině R'' znamená skupinu kovalentně vázanou na M obecného vzorce



35 ve kterém:

Y' znamená atom dusíku nebo fosforu,

40 R''' nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu nebo jejich kombinace obsahující až 10 atomů uhlíku nebo křemíku, a

p je celé číslo od 1 do 4, a

n je 1.

- 5 Rovněž jsou podle vynálezu výhodné výše uvedené sloučeniny, ve kterých R'' znamená R'' a n je 2, nejvýhodněji R' znamená methylovou skupinu, a dále jsou výhodné sloučeniny ve kterých p je 1.

10 Výhodné jsou rovněž výše specifikované sloučeniny, ve kterých Cp znamená pentamethylcyklopentadienylovou skupinu a X je alkylová skupina nebo alkoxidová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

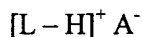
Další výhodnou skupinu tvoří sloučeniny podle vynálezu, ve kterých A^- znamená tetrakis(pentafluorfenyl)-boritan.

15 Konkrétně je možné uvést, že výhodnou sloučeninou podle vynálezu je (terc-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniummethyl-tetrakis(pentafluorfenyl)boritan.

- 20 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup přípravy sloučenin podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje kontaktování první složky odpovídající obecnému vzorci:



25 ve kterém Cp, M, X a n mají stejný význam jako bylo uvedeno shora, s druhou složkou odpovídající obecnému vzorci:



30 ve kterém:

L představuje neutrální Lewisovu bázi, a

35 A^- má stejný význam jako bylo definováno výše, v rozpouštědle.

40 Ve výhodném provedení tohoto postupu je uvedenou první složkou je (terc-butylamido)-dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdimethyl, cyklopentadienyltitaniumtrimethyl, cyklopentadienyltitaniumtrifenyl, pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethyl, cyklopentadienyltitaniumdimethylisopropoxid nebo pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylisopropoxid.

45 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup polymerace monomeru vybraného ze skupiny zahrnující olefiny, diolefiny a acetylenické sloučeniny, přičemž se uvedený monomer uvádí do kontaktu s katalyzátorem za polymeračních podmínek a takto získaný výsledný polymer se oddělí, přičemž podstata spočívá v tom, že tento katalyzátor obsahuje výše specifikovanou sloučeninu, včetně výhodných provedení, nebo sloučeninu připravenou shora uvedeným způsobem.

50 Ve výhodném provedení tohoto postupu se polymerizuje α -olefin obsahující 2 až 18 atomů uhlíku nebo diolefin obsahující 4 až 18 atomů uhlíku nebo jejich kombinace.

Podle dalšího výhodného provedení se polymeruje ethylen nebo směs ethylenů s nižšího α -olefinu obsahující 3 až 8 atomů uhlíku při teplotě v rozmezí od 0 do 100 °C a při tlaku v rozmezí od 100 do 3400 kPa.

- 5 Termínem „hydrokarbyl“ nebo hydrokarbylová skupina, který je použit v tomto textu, se rozumí ta část aromatického zbytku nebo acyklického uhlovodíkového zbytku s přímým nebo rozvětveným řetězcem, který zbude po odstranění všech atomů kromě uhlíku a vodíku. Obvykle se tímto termínem míní alifatické skupiny, cykloalifatické skupiny, aromatické skupiny, alifatické skupiny substituované aryllovými skupinami, cykloalifatické skupiny substituované aryllovými skupinami, aromatické skupiny substituované alifatickými skupinami nebo aromatické skupiny substituované cykloalifatickými skupinami, a jiné podobné skupiny.

- 15 Výše uvedené sloučeniny patří obecně do skupiny monocyklopentadienylových nebo substituovaných monocyklopentadienylových komplexních sloučenin kovů výše uvedeného obecného vzorce



ve kterém:

- 20 Cp představuje jednu η^5 -cyklopentadienylovou skupinu nebo η^5 -substituovanou cyklopentadienylovou skupinu, která je popřípadě kovalentně vázána ke kovu M prostřednictvím substituentu,
- M představuje kov ze skupiny 3 až 10 nebo ze skupiny lanthanidů periodické tabulky, který je vázán η^5 -vazebným způsobem k cyklopentadienylové nebo substituované cyklopentadienylové skupině,
- 25 X představuje vždy hydridový zbytek nebo skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího halogenovou skupinu, alkylovou skupinu, aryllovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, aryloxyskupinu, alkoxy skupinu, amidovou skupinu, siloxyskupinu a jejich kombinace, například halogenalkylovou skupinu, halogenarylovou skupinu, halogensilylovou skupinu, alkarylovou skupinu, aralkylovou skupinu, silylalkylovou skupinu, aryloxyarylovou skupinu, alkoxyarylovou skupinu, amidoalkylovou skupinu, amidoarylovou skupinu, atd. obsahující až do 20 nevodíkových atomů, nebo neutrální ligand tvořený Lewisovouází obsahující až do 20 nevodíkových atomů nebo popřípadě jeden ze zbytků X vytváří spolu s Cp metalocyklus a M,
- 30 n představuje číslo 1 nebo 2 v závislosti na mocnství kovu M, a
- 40 A^- představuje nekoordinální kompatibilní anion soli Bronstedovy kyseliny.

- 45 Tyto uvedené sloučeniny je možno s úspěchem použít při polymeračních postupech koordinačního typu za účelem přípravy polymerů, které se hodí pro tvarování, výrobu fólií, filmů, pro výrobu lehčených materiálů vytlačováním a pro jiné aplikace. Těchto sloučenin je také možno použít při hydrogenačních reakcích, katalytickém krakování a jiných průmyslových postupech.

Tyto výše uvedené sloučeniny je možno připravit tak, že se smíchá

- 50 (a) alespoň jedna první složka, kterou je mono(cyklopentadienylový)derivát kovu ze skupiny 3 až 10 nebo ze skupiny lanthanidů periodické tabulky prvků obsahující alespoň jeden substituent, který se spojí s kationtem druhé složky, popsané dále, přičemž tato složka je

schopna vytvořit kationt, jehož formální koordinační číslo je o jednu menší, než je jeho mocenství,

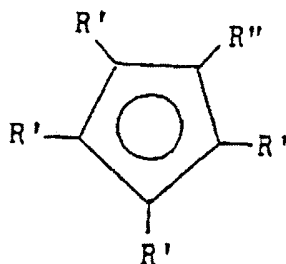
- (b) s alespoň jednou druhou složkou, kterou je sůl Bronstedovy kyseliny a nekoordinačního kompatibilního aniontu v inertním aprotickém rozpouštědle a popřípadě se izoluje výsledný produkt.

Nekoordinační kompatibilní anion soli Bronstedovy kyseliny může zahrnovat jeden koordinační komplex obsahující jádro nesoucí náboj, které je tvořeno kovem nebo metaloidem, přičemž tento anion je objemný a nenukleofilní. Pod výrazem metaloid se zde rozumějí nekovy, jako bor, fosfor a pod., které vykazují polokovové vlastnosti.

Všechny odkazy na periodickou tabulku prvků se vztahují k periodické tabulce prvků publikované a chráněné copyrightem nakladatelstvím CRC Press Inc. z roku 1989. I odkazy na jednotlivé skupiny se vztahují ke skupinám vyplývajícím z této periodické tabulky prvků za použití systému číslování těchto skupin podle pravidel IUPAC.

Pod označením nekoordinační kompatibilní anion se rozumí anion, který se buď nekoordinuje ke kationtu obsahujícímu monocyklopentadienylovou, nebo substituovanou monocyklopentadienylovou skupinu nebo který je k tomuto kationtu koordinován jen slabě, takže zůstává dostatečně labilní, aby ho bylo možno vytěsnit neutrální Lewisovou bází. Označení nekoordinační kompatibilní anion se specificky používá pro kompatibilní anion, který má tu vlastnost, že když vyrovnává náboj v katalytickém systému podle vynálezu, nepřenáší aniontový substituent ani jeho fragment na kation za vzniku neutrálního čtyřnásobně koordinovaného metalocenu a neutrálního kovového vedlejšího produktu. Kompatibilní anionty jsou takové anionty, které nejsou při rozkladu původně vzniklého komplexu degradovány na neutrální stav a které neinterferují s následující polymerací nebo jiným použitím komplexu.

Monocyklopentadienylové a substituované monocyklopentadienylové skupiny vhodné pro použití podle vynálezu mají složení, které lze vyjádřit obecným vzorcem



ve kterém:

- R' představuje vždy vodík nebo skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího halogen, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, alkoxy skupinu, aryloxy skupinu a silylovou skupinu a jejich kombinace obsahující do 20 nevodíkových atomů, nebo dvě nebo více skupin R' dohromady tvoří kondenzovaný kruhový systém a
- R'' má stejný význam jako R' nebo představuje skupinu, která je kovalentně vázána k M a má vzorec $-Z-Y-$, kde
- Z představuje dvojmocnou skupinu obsahující kyslík, bor nebo prvek ze skupiny 14 periodické tabulky prvků,

a Y představuje spojovací skupinu kovalentně vázanou ke kovu, která obsahuje dusík, fosfor, kyslík nebo síru nebo popřípadě

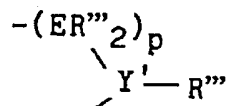
Z a Y spolu vytvářejí kondenzovaný kruhový systém.

5

Jak již bylo uvedeno, ve výhodném provedení podle vynálezu představují jak R' tak R'' methylovou skupinu.

Podle velmi výhodného provedení představuje R'' skupinu obecného vzorce

10



ve kterém:

15

E představuje uhlík, křemík nebo germanium,

p představuje celé číslo s hodnotou od 1 do 4,

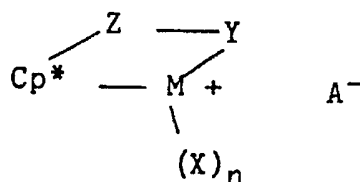
Y' představuje dusík nebo fosfor a

20

R''' představuje vždy alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu nebo jejich kombinaci, jako například alkarylovou skupinu, aralkylovou skupinu, a silylalkylovou skupinu, atd., obsahující až do 10 atomů uhlíku nebo křemíku.

25

Výhodné jsou sloučeniny, jejich složení odpovídá obecnému vzorci:



ve kterém:

30

M představuje zirkonium nebo titan,

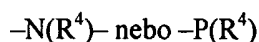
Cp* představuje cyklopentadienylovou nebo substituovanou cyklopentadienylovou skupinu vázanou k η^5 vazebným způsobem,

35

Z představuje skupinu obecného vzorce SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ nebo GeR^*_2 ,

Y představuje skupinu obsahující dusík nebo fosfor obecného vzorce

40



ve kterých:

45

R* představuje vodík nebo skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu a halogenovanou arylovou skupinu a jejich kombinace, obsahující do 20 nevodíkových atomů,

- 5 R^4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo arylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo dvě nebo více skupin R^* nebo jedna, nebo více skupin R^* a R^4 společně představují kondenzovaný kruhový systém obsahující až do 30 nevodíkových atomů,
- X představuje vždy halogen, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, alkoxykupinu nebo aryloxykupinu obsahující do 20 atomů uhlíku,
- 10 n představuje číslo 1 nebo 2 a
- A^- představuje nekoordinační kompatibilní anion soli Bronstedovy kyseliny.

Jako ilustrativní, ale neomezující příklady monocyklopentadienylových kovových sloučenin (první složka), kterých je možno používat při přípravě sloučenin podle tohoto vynálezu, je možno uvést deriváty titanu, zirkonia, hafnia, chromu, lanthanu, atd. Přednostně se jako první složky používá sloučenin titanu nebo zirkonia. Jako příklady vhodných monocyklopentadienylových kovových sloučenin je možno uvést hydrokarbolsubstituované monocyklopentadienylové kovové sloučeniny, jako je

20 cyklopentadienylzirkoniumtrimethyl,
cyklopentadienylzirkoniumtriethyl,
cyklopentadienylzirkoniumtripropyl,
cyklopentadienyltitaniumtrimethyl,
cyklopentadienyltitaniumtrifenyl,

25 cyklopentadienylskandiumbis(p-tolyl),
cyklopentadienylchromium-2,4-pentadienyl,
pentamethylcyklopentadienyltitanium-bis(bis(trimethylsilyl)methyl),
pentamethylcyklopentadienylskandium-bis(bis(trimethylsilyl)methyl),
pentamethylcyklopentadienyllanthanumbis(bis(trimethylsilyl)methyl), atd.,

30 hydroxykarbyloxysubstituované sloučeniny, jako je cyklopentadienyltitaniumtriisopropoxid,
cyklopentadienylzirkoniumtrifenoxid, atd.,
halogensubstituované sloučeniny, jako je
cyklopentadienylzirkoniumtrichlorid,
indenyltitaniumtrichlorid,

35 pentamethylcyklopentadienylhafniumtrichlorid,
cyklopentadienyltitaniumdichlorid, atd., a sloučeniny
obsahující směsi substituentů, jako je například
cyklopentadienyllanthanumchlorisopropoxid,
(terc.butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid,

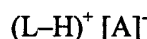
40 (terc.-butylamino)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitaniumdichlorid,
(methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-ethandiyltitaniumdichlorid,
(ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)methylentitaniumdichlorid,
(terc.butylamido)dibenzyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl,
(benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid,

45 (fenylfosfido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl a podobně.

Sloučeniny vyjmenované ve shora uvedeném přehledu ilustrují sloučeniny obsahující kovalentní vazby mezi atomem kovu a substituenty cyklopentadienylového kruhu. Přednostními substituenty jsou ty, které jsou schopny σ -vazby k atomu kovu. Tyto složky se snadno připraví reakcí odpovídajícího chloridu kovu s dilithnou solí substituované cyklopentadienylové skupiny, jako cyklopentadienylalkandiyl-, cyklopentadienylsilanamido- nebo cyklopentadienylfosfidosloučeniny. Reakce se provádí v inertní kapalině, jako například tetrahydrofuranu, alkanech s 5 až 10 atomy uhlíku, toluenu, atd., běžně používanými syntetickými postupy

Sloučeniny, které jsou vhodné jako druhá složka při přípravě sloučenin podle vynálezu obsahují kation, který je Bronstedovou kyselinou schopnou poskytovat proton a dále obsahují kompatibilní nekoordinální anion. Výhodnými anionty jsou anionty obsahující jeden koordináční komplex zahrnující jádro nesoucí náboj z kovu nebo metaloidu, které jsou poměrně objemné a jsou schopny stabilizovat aktivní složku katalyzátoru (kation ze skupiny 3 až 10 nebo z lanthanidové skupiny periodické tabulky). Katalyzátor v aktivní formě vzniká při spojení obou složek. Anion musí být dostatečně labilní, aby ho bylo možno vytěsnit olefinicky, diolefinicky a acetylenicky nenasycenými substráty nebo jinými neutrálními Lewisovými bázemi, jako ethery, nitrily apod. Jako neomezuující příklady kovů je možno uvést hliník, zlato, platinu, a podobně. Jako neomezuující příklady metaloidů je možno uvést bor, fosfor, křemík, a podobně. Sloučeniny obsahující anionty, které zahrnují koordináční komplexy s jedním kovovým nebo metaloidovým atomem jsou samozřejmě dobře známé a mnohé z nich, zejména ty, které obsahují jeden atom boru v aniontové části jsou běžně na trhu k dispozici. Přednost se z těchto sloučenin dává solím obsahujícím anionty zahrnující koordináční komplex obsahující jeden atom boru.

Výhodnou druhou složkou pro přípravu katalyzátorů podle vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce



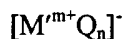
ve kterém:

L představuje neutrální Lewisovu bázi,

(L-H)⁺ představuje Bronstedovu kyselinu a

A představuje kompatibilní nekoordinální anion.

S výhodou představuje A anion obecného vzorce



ve kterém:

m představuje celé číslo s hodnotou od 1 do 7,

n představuje celé číslo s hodnotou od 2 do 8,

M' představuje kov nebo metaloid zvolený ze skupiny 5 až 15 periodické soustavy prvků, a

Q představuje vždy hydridovou skupinu nebo skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího dialkylamidovou, halogenidovou, alkoxidovou, aryloxidovou, hydrokarbylovou a substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující až do 20 atomů uhlíku, s tou podmínkou, že ne více než jeden symbol Q představuje halogenidovou skupinu.

Druhou složku obsahující bor, které jsou obzvláště výhodné při přípravě katalyzátorů podle vynálezu, je možno znázornit obecným vzorcem



ve kterém:

L představuje neutrální Lewisovu bázi,

$[L-H]^+$ představuje Bronstedovu kyselinu,

B představuje bor ve valenčním stavu 3 a

Q má shora uvedený význam.

Jako ilustrativní, ale neomezující příklady sloučenin boru, kterých je možno používat jako druhé složky při přípravě katalyzátorů podle vynálezu, je možno uvést trialkylsubstituované amoniové soli, jako je například triethylamoniumtetrafenylboritan, tripropylamoniumtetrafenylboritan, tri(n-butyl)amoniumtetrafenylboritan, trimethylamoniumtetra(p-tolylboritan), tributylamoniumtetrakis-pentafluorfenylboritan, tripropylamoniumtetrakis-2,4-dimethylfenylboritan, tributylamoniumtetrakis-3,5-dimethylfenylboritan, triethylamoniumtetrakis-(3,5-di-trifluormethylfenyl)boritan a podobně. Vhodné jsou také N,N-dialkylanilínové soli, jako je N,N-dimethylaniliniumtetrafenylboritan, N,N-2,4,6-pentamethylaniliniumtetrafenylboritan a podobně, dialkylamoniové soli, jako je například di-(i-propyl)amoniumtetrakis-pentafluorfenylboritan, dicyklohexexylamoniumtetrafenylboritan a podobně, a triarylfosfoniové soli, jako je například trifenylfosfoniumtetrafenylboritan, tri-(methylfenyl)fosfoniumtetrakis-pentafluorfenylboritan, tri-(dimethylfenyl)fosfoniumtetrafenylboritan a podobně.

Shora uvedený výčet sloučenin není vyčerpávající a odbočníkům v tomto oboru je na základě uvedeného obecného vzorce a příkladů zřejmé, jaké další sloučeniny boru a jako další sloučeniny obsahující jiné kovy nebo metaloidy mohou být vhodně použity při přípravě katalyzátorů podle vynálezu.

Obecně platí, že při výrobě aktivního katalyzátoru polymerace olefinů je možno většinu prvních složek popsaných shora kombinovat s většinou druhých složek popsaných shora. Pro pokračující polymerační reakci je však nutné, aby buď kation kovu, vzniklý na počátku z první složky, nebo jeho rozkladný produkt tvoří relativně stabilní katalyzátor. Je také důležité, aby byl anion druhé sloučeniny stabilní vůči hydrolyze v případech, kdy se použije amoniové soli. Dále je důležité, aby měla druhá složka vzhledem k první složce dostatečnou kyselost, aby to usnadnilo požadovaný přenos protonu. Naopak komplex kovu musí mít také dostatečnou bazicitu pro usnadnění potřebného přenosu rotonu. Některé metalocenové sloučeniny reagují pouze s nejsilnějšími Bronstedovými kyselinami, a proto nejsou vhodné jako první složky pro tvorbu katalyzátorů podle vynálezu se všemi druhými složkami. Nejvýhodnější monocyklopentadienylové sloučeniny jsou takové sloučeniny, které je možno vodnými roztoky hydrolyzovat.

Pokud se týče volby kombinace první složky (obsahující kov) a druhé složky při přípravě katalyzátoru podle vynálezu je třeba dbát na to, aby nedocházelo k transferu fragmentu aniontu, zejména arylové skupiny nebo atomu fluoru nebo vodíku na kovový kation za vzniku katalyticky neaktivní látky. Takovému nežádoucímu přenosu je možno se vyhnout sterickou zábranou, k níž dochází jak substitucemi uhlíkových atomů cyklopentadienylové skupiny, tak substitucemi aromatických uhlíkových atomů aniontu. Z toho vyplývá, že prvních složek obsahujících perhydrokarbylsubstituované cyklopentadienylové zbytky se může efektivně používat s širším rozmezím druhých složek ve srovnání s prvními složkami obsahujícími nesubstituované cyklopentadienylové zbytky. Pod pojmem hydrokarbylový zbytek se v těchto podlohách rozumí

jednomocný uhlovodíkový zbytek. Se snižujícím se počtem substitucí a se snižující se velikostí substituentů cyklopentadienylového zbytku se však získávají účinnější katalyzátory, když se použije druhých složek, obsahujících anionty, které jsou odolnější proti degradaci, jako například sloučenin obsahujících substituenty v ortho-polohách fenylového zbytku. Jiným prostředkem, jak dodat aniontu odolnost proti degradaci je substituce aniontu fluorem, zejména perfluorsubstituce. Fluorsubstituovaných stabilizujících aniontů je pak možno používat s širším rozmezím prvních složek.

Tyto katalyzátory podle vynálezu je obvykle možno připravovat tak, že se smíchají obě složky ve vhodném rozpouštědle při teplotě v rozmezí od asi -100 do asi 300 °C. Katalyzátoru se může používat pro polymeraci alfa-olefinů a/nebo acetylenicky nenasycených monomerů obsahujících 2 až 18 atomů uhlíku a/nebo diolefinů obsahujících 4 až 18 atomů uhlíku, buď jednotlivě, nebo v kombinaci. Katalyzátoru se také může používat pro kopolymeraci alfa-olefinů, diolefinů a/nebo acetylenických nenasycených monomerů v kombinaci s jinými nenasycenými monomery. V přednostním provedení vynálezu se katalyzátorů používá pro výrobu kopolymerů směsí vinylaromatických monomerů s olefiny odlišnými do vinylaromatických monomerů, konkrétně pro výrobu kopolymerů styrenu s ethylenem nebo propylenem. Polymerace se obvykle může provádět za podmínek dobře známých v tomto oboru. Když se složky, z nichž vzniká katalyzátor, přímo přidají do polymeračního procesu a při tomto polymeračním procesu se používá vhodných rozpouštědel nebo ředidel, včetně kondenzovaného monomeru, může vzniknout katalytický systém in situ. Přednostně se však katalyzátor připravuje v odděleném stupni ve vhodném rozpouštědle před tím, než se přidává do polymeračního stupně. Katalyzátory sice nemusí obsahovat pyroforické látky, ale jeho složky jsou citlivé jak k vlhkosti, tak ke kyslíku a manipulace s nimi proto musí probíhat v inertní atmosféře, jako v atmosféře dusíku, argonu nebo helia.

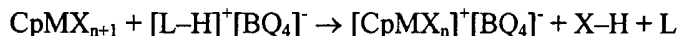
Jak již bylo uvedeno shora, zlepšené katalyzátory podle tohoto vynálezu se přednostně připravují ve vhodném inertním aprotickém ředidle nebo rozpouštědle. Jako vhodná rozpouštědla nebo ředidla je možno uvést jakákoliv rozpouštědla, která jsou v tomto oboru známá jako rozpouštědla užitečná při polymeraci olefinů, diolefinů a acetylenicky nenasycených monomerů. Jako neomezuující příklady vhodných rozpouštědel je možno uvést uhlovodíky s přímým nebo rozvětveným řetězcem, jako je isobutan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan apod., cyklické a alicyklické uhlovodíky, jako je cyklohexan, cykloheptan, methylcykloheptan apod., aromatické a alkylsubstituované aromatické sloučeniny, jako je benzen, toluen, xylen apod. Vhodná rozpouštědla také zahrnují kapalné olefiny, které mohou působit jako monomery nebo komonomery, jako je ethylen, propylen, butadien, cyklopenten, 1-hexen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 1,4-hexadien, 1-okten, 1-decen, styren apod.

Vynález není omezen platností žádných konkrétních teorií, ale předpokládá se, že když se dvě složky používané pro přípravu zlepšených katalyzátorů podle vynálezu, uvedou spolu do styku ve vhodném rozpouštědle nebo ředidle, všechny kation nebo část kationtu druhé složky (kyselé proton) se sloučí s jedním ze substituentů X první složky. V důsledku toho vznikne neutrální sloučenina vzorce HX, která buď zůstane v roztoku, nebo se uvolní ve formě plynu. V této souvislosti je třeba poukázat na to, že když X v první složce znamená hydridovou skupinu, může dojít k uvolnění plynného vodíku. Podobně, je-li zbytkem X methylskupina, může se uvolnit plynný methan. Představuje-li X alkoxidovou skupinu, vznikne alkohol, atd.

Dále se také předpokládá, že když se uvolní jeden ze substituentů první složky, nekoordinující anion, původně obsažený ve druhé složce použité při přípravě katalyzátoru, vyrovnává náboj buď kovového kationtu vzniklého z první složky, nebo produktu jeho rozkladu. Kovový kation a nekoordinující anion spolu zůstávají sloučeny tak dlouho, dokud není katalyzátor uveden do styku s jedním nebo více olefiny, diolefiny a/nebo acetylenicky nenasycenými monomery, buď samotnými, nebo v kombinaci s jedním nebo více jiných monomerů nebo další neutrální

Lewisovou bází. Jak již bylo uvedeno shora, musí být anion obsažený ve druhé složce dostatečně labilní, nebo umožňoval rychlé vytěsnění monomerem pro usnadnění polymerace.

Chemickou reakci, která probíhá při tvorbě katalyzátorů podle vynálezu, v případě, že se použije přednostní sloučeniny boru, jako druhé složky, je možno ilustrovat následující rovnicí:



kde Cp, M, X, n a Q mají shora uvedený význam.

Stabilita a rychlost tvorby produktů uvedených v rovnici, zejména kovového kationtu, se bude obvykle měnit v závislosti na volbě rozpouštědla, kyselosti $[\text{L-H}]^+$, konkrétním významu L, aniontu, teplotě, při níž se reakce provádí a na volbě konkrétního monocyklopentadienylového derivátu kovu. Aktivním katalyzátorem je obecně na počátku vzniklý iontový pár, kterým je možno polymerovat alfa-olefiny, diolefiny a acetylenicky nenasycené monomery buď samotné, nebo v kombinaci s jinými monomery. V některých případech však vzniká aktivní polymerační katalyzátor až rozkladem počátečního kovového kationtu.

Jak již bylo uvedeno, většina shora definovaných prvních složek se slučuje s většinou shora definovaných druhých složek za vzniku aktivního katalyzátoru, zejména aktivního polymeračního katalyzátoru. Skutečná aktivní katalyticky účinná látka však není vždycky dostatečně stálá, aby umožňovala oddělení a následující identifikaci. Mnohé z na počátku vytvořených kovových kationtů jsou poměrně stálé, ale některé z na počátku vytvořených kovových kationtů se často rozkládají na jednu nebo více jiných katalyticky účinných látek.

Katalyzátory podle předloženého vynálezu je obecně možno volit tak, aby při jejich použití vznikaly produkty, které neobsahují určité stopové kovy, které se obvykle nacházejí v polymerech vyráběných polymerací za použití katalyzátorů typu Ziegler-Natta obsahujících jako kokatalyzátory (aktivátory) alkylkovy, jako alkylhliníky nebo aluminoxany. Katalyzátorů podle vynálezu se může používat jako homogenních katalyzátorů nebo jako nosičových katalyzátorů, přičemž v tomto případě jsou naneseny na povrchu vhodné nosiče, jako je oxid křemičitý nebo oxid hlinitý.

V nejvýhodnějším provedení vynálezu Cp představuje pentamethylcyklopentadien, M představuje titan nebo zirkon, n znamená číslo 2, X představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxidovou skupinu a A představuje tetrakis-pentafluorfenylboritan.

Katalyzátoru podle vynálezu se s výhodou používá pro polymeraci jednoho nebo více alfa-olefinů se 2 až 8 atomy uhlíku, zejména ethylenu nebo propylenu, nejvýhodněji ethylenu při teplotě v rozmezí od 0 do 200 °C, přednostně od 25 do 100 °C a za tlaku v rozmezí od 0 do 200 °C, přednostně od 25 do 100 °C a za tlaku v rozmezí od tlaku atmosférického do 7 MPa, s výhodou od 0,1 do 3,5 MPa. Katalyzátoru se nejvýhodněji používá buď pro homopolymeraci ethylenu nebo pro kopolymeraci ethylenu s alfa-olefinem obsahujícím 3 až 8 atomů uhlíku, včetně styrenu. Při všech těchto polymeracích a kopolymeracích se monomery udržují za polymeračních podmínek po nominální dobu setrvání od 1 do 60 minut a katalyzátoru se používá v koncentraci od 10^{-7} do 10^{-1} na mol monomeru.

Vynález je podrobněji objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Pentamethylcyklopentadienyltitaniumisopropoxiddimethyl- a triethylamoniumtetrakis-pentafluorfenylboritan

10 V suché skřini se při teplotě místnosti smísí 33 mg pentamethylcyklopentadienyltitaniumisopropoxiddimethylu ($\text{CpTi}(\text{O}-i\text{-Pr})\text{Me}_2$) (0,12 mmol) s 1 ml benzenu a výsledný roztok se odpipetuje do 250 ml tříhrdlé baňky. Připojí se adaptér pro vakuovou linku, dávkovací nálevka pro přidávání pevných látek a jedno hrdlo se uzavře zátkou. Do dávkovací nálevky se uvede 80 mg (0,10 mmol) triethylamoniumtetrakis-pentafluorfenylboritanu ($[\text{HNEt}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$). Dávkovací nálevka se uzavře a přístroj se připojí k vakuové lince. Za vakua se z baňky odstraní benzen a potom se do baňky při teplotě -78°C za vakua nadestiluje 75 ml čerstvého benzenu. Po 15 ohřátí na teplotu místnosti se nad roztok uvede ethylen do tlaku 0,1 MPa. Při teplotě místnosti se přidá sloučenina vzorce $[\text{NHEt}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ a sleduje se žloutnutí roztoku. Po 20 minutách je roztok černý a vznikne sraženina polyethylenu. Po jedné hodině se polymer vysráží methanolem, oddělí, promyje methanolem a přes noc suší ve vakuové sušárně. Získá se 0,49 g polymeru.

20

Příklad 2

Pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethyl a triethylamoniumtetrakis-pentafluorfenylboritan

25

Opakuje se postup za podmínek uvedených v příkladu 1 za použití pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethylu a triethylamoniumtetrakis-pentafluorfenylboritanu. Reakce se provádí v toluenu při teplotě místnosti po dobu 10 hodin. Je pozorována tvorba plynného methanu a amoniaku (vedlejší produkty). Směs se po dobu jedné hodiny zahřívá na 45°C , toluenové 30 rozpouštědlo se za vakua odstraní a jako zbytek se získá černá pevná látka. Tato pevná látka se třikrát promyje petroletherem a vysuší za sníženého tlaku. Výsledný produkt se identifikuje jako požadovaný pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethyltetrakis-pentafluorfenylboritan, kterého se může použít při polymeraci olefinů za podmínek Ziegler-Nattovy polymerace.

35

Příklad 3

(Terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdimethyl a triethylenamoniumtetrakis-pentafluorfenylboritan

40

25 ml baňka se naplní 275 mg (terc.-butylamid)(dimethyl)-(η^5 -tetramethylcyklopentadienyl)silantitaniumdichloridu, 0,75 mmol) a připojí k malé fritě. Frita se evakuuje do baňky se za vakua převede 15 ml diethyletheru. Pomocí ventilu v postranní větvi se injekční stříkačkou přidá při -78°C 1,1 ml methyllithia (1,4 M roztok v hexanu, 1,54 mmol, 2,05 ekvivalentu). Není 45 zaznamenána žádná barevná změna. Po pěti minutách se lázeň odstraní a roztok se nechá ohřát na teplotu místnosti. Po jedné hodině je roztok tmavozelený a neprůhledný. Diethylether se odpaří a nahradí 10 ml hexanu. Roztok se míchá po dobu 10 minut při teplotě 25°C a potom se přefiltruje. Kapalná fáze se odpaří na asi 2 ml, roztok se ochladí na -78°C a za chladu přefiltruje přes fritu. Získá se tmavá olivová pevná látka. Po 30 minutovém sušení za sníženého tlaku se 50 izoluje pevný terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdimethyl (138 mg, 56 %).

Polymerace

Do 100 ml tříhrdlé baňky se uvede 32 mg (98 μmol) (terc.-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -
 5 cyklopentadienyl)silantitaniumdimethylu. Připojí se adaptér pro vakuovou linku, dávkovací
 nálevka pro přidávání pevných látek a jedno hrdlo se uzavře zátkou. Do dávkovací nálevky se
 uvede 77 mg $[\text{HNEt}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Dávkovací nálevka se uzavře, baňka se evakuuje a na pevnou
 látku se nadestiluje 50 ml benzenu. Roztok se ohřeje na 25 °C a nad jeho hladinu se uvede
 ethylen do tlaku 0,1 MPa. Potom se přidá pevná látka vzorce $[\text{HNEt}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, což má za
 10 následek vznik žlutého roztoku. Ještě po jedné hodině spotřebovává viskózní žlutý roztok
 ethylen. Výsledná želatinová směs se rozloží methanolem za vzniku bílé sraženiny. Látka se
 přefiltruje, promyje dvakrát methanolem a za vakua vysuší. Získá se 0,56 g polyethylenu.

PATENTOVÉ NÁROKY

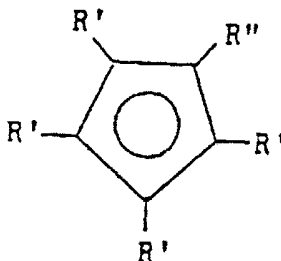
1. Sloučenina obecného vzorce



ve kterém:

25 M znamená titan,

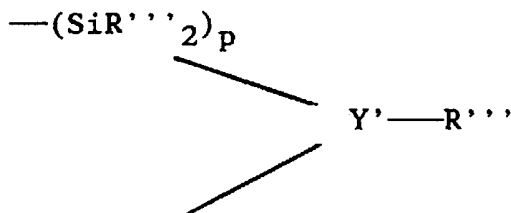
Cp je cyklopentadienylová skupina nebo substituovaná cyklopentadienylová skupina
 obecného vzorce:



30 ve kterém:

R' nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě atom vodíku,
 atom halogenu nebo alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu
 35 obsahující až 10 atomů uhlíku, a

R'' znamená R' nebo skupinu, která je kovalentně vázána na M obecného vzorce:



ve kterém:

Y' znamená atom dusíku nebo fosforu,

5 R''' nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu nebo jejich kombinace obsahující až 10 atomů uhlíku nebo křemíku, a

10 p je celé číslo od 1 do 4,

X nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě atom halogenu, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo alkoxyskupinu obsahující až 20 atomů uhlíku,

15 n je 1 nebo 2, a

A⁻ znamená skupinu

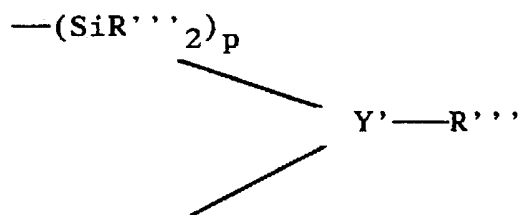
[BQ₄]⁻

20

ve kterém B znamená bor ve valenčním stavu 3, a

25 Q nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě hydridovou skupinu, nebo dialkylamidovou skupinu, halogenidovou skupinu, alkoxidovou skupinu, aryloxidovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 atomů uhlíku, s tou podmínkou, že maximálně v jediném případě Q znamená halogenidovou skupinu.

30 2. Sloučenina podle nároku 1, ve které R'' je skupina kovalentně vázaná na M obecného vzorce



ve kterém:

35 Y' znamená atom dusíku nebo fosforu,

R''' nezávisle na místě svého výskytu představuje v každém jednotlivém případě alkylovou skupinu, arylovou skupinu, silylovou skupinu nebo jejich kombinace obsahující až 10 atomů uhlíku nebo křemíku, a

40

p je celé číslo od 1 do 4, a

n je 1.

45

3. Sloučenina podle nároku 1, ve které R'' znamená R' a n je 2.

4. Sloučenina podle některého z nároků 1 až 3, ve které R' znamená methylovou skupinu.

5. Sloučenina podle nároku 3, ve které Cp znamená pentamethylcyklopentadienylovou skupinu a X je alkylová skupina nebo alkoxidová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

5 6. Sloučenina podle nároku 4, ve které p je 1.

7. Sloučenina podle nároku 1, ve které A⁻ znamená tetrakis(pentafluorfenyl)boritan.

8. Sloučenina podle nároku 1, kterou je (terc-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniummethyl-tetrakis(pentafluorfenyl)boritan.

9. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje kontaktování první složky odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém Cp, M, X a n mají stejný význam jako bylo uvedeno v nároku 1, s druhou složkou odpovídající obecnému vzorci:



ve kterém:

L představuje neutrální Lewisovu bázi, a

25 A⁻ má stejný význam jako bylo definováno v nároku 1, v rozpouštědle.

10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedenou první složkou je (terc-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdimethyl, cyklopentadienyltitaniumtrimethyl, cyklopentadienyltitaniumtrifenyl, pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethyl, cyklopentadienyltitaniumdimethylisopropoxid nebo pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylisopropoxid.

11. Způsob polymerace monomeru vybraného ze skupiny zahrnující olefiny, diolefiny a acetylenické sloučeniny, přičemž se uvedený monomer uvádí do kontaktu s katalyzátorem za polymeračních podmínek a takto získaný výsledný polymer se oddělí, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že tento katalyzátor obsahuje sloučeninu podle některého z nároků 1 až 8 nebo připravenou postupem podle nároku 9 nebo 10.

12. Způsob podle nároku 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se polymerizuje α -olefin obsahující 2 až 18 atomů uhlíku nebo diolefin obsahující 4 až 18 atomů uhlíku nebo jejich kombinace.

13. Způsob podle nároku 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se polymeruje ethylen nebo směs ethylenu a nižšího α -olefinu obsahující 3 až 8 atomů uhlíku při teplotě v rozmezí od 0 do 100 °C a při tlaku v rozmezí od 100 do 3400 kPa.

Konec dokumentu
