

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

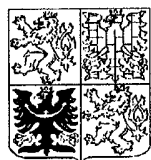
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1626-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 10. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.11.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/007609**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/17140**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/19959**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 4/603
C 08 F 10/00

(71) Přihlášovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;
W.R. GRACE & CO.-CONN., New York, NY,
US;

(72) Původce:

Carnahan Edmund M., Columbia, MD, US;
Carney Michael J., Eldersburg, MD, US;
Neithamer David R., Midland, MI, US;
Nickias Peter N., Midland, MI, US;
Shih Keng-Yu, Columbia, MD, US;
Spencer Lee, Pearland, TX, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

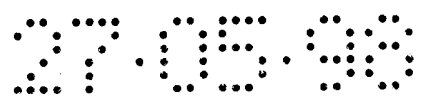
**Nosičový materiál, nanesený katalyzátor
obsahující volně poutaný aktivátor tvoří-
cí kation a způsob adiční polymerace za
použití tohoto katalyzátoru**

(57) Anotace:

Nosičový materiál pro použití při přípravě na-
nesených katalyzátorů pro adiční polymeriza-
ci, obsahující reakční produkt: /A/ anorga-
nického oxidového materiálu obsahujícího re-
aktivní povrchově hydroxylové skupiny, při-
čemž přinejmenším některé z uvedených hy-
droxylových skupiny byly případně funkciona-
lizovány a převedeny na reaktivní silanové de-
riváty obecného vzorce: $-OSiR_2H$, ve kterém R
nezávisle na místě svého výskytu představuje
atom vodíku, C_{1-20} hydrokarbylovou skupinu
nebo C_{1-20} hydrokarbyloxyskupinu, a tento
anorganický oxidový materiál nebo jeho
funkcionalizovaný derivát obsahuje méně než
0 mmol reaktivních povrchových hydroxylo-
vých funkčních skupin na gram, a /B/ akti-

vační sloučeniny obsahující: /b¹/ kati-
on, který je schopen reagovat se slouče-
ninou přechodného kovu za vzniku ka-
talyticky aktivního komplexu pře-
chodného kovu, a /b²/ kompatibilní
anion obsahující přinejmenším jeden
substituent schopný reagovat s maticí
anorganického oxidu, se zbytkovými
hydroxylovými funkčními částmi
anorganického oxidu nebo s reaktivní
silanovou částí za vzniku kovalentní
vazby tohoto kompatibilního aniontu
k nosičovému materiálu. Do rozsahu
rovněž náleží nanesený katalyzátor při-
pravený za použití tohoto nosiče, způ-
sob jeho přípravy a použití tohoto katal-
yzátoru a nosiče.

1626-98 A3



300. Míst včetečka
č. 1000
120 00 PRAHA 2, Našova 2

Nosičový materiál, nanesený katalyzátor obsahující volně poutaný aktivátor tvořící kation a způsob adiční polymerace za použití tohoto katalyzátoru

Oblast techniky

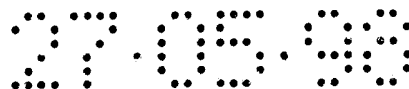
Vynález se týká nosičových materiálů a nanesených katalyzátorů připravených za použití těchto nosičových materiálů, které jsou vhodné pro polymeraci olefinů. Konkrétně je možno uvést, že se vynález týká nosičových materiálů obsahujících aktivační sloučeninu, která je chemicky vázána nebo volně poutána (tetherována) na tento nosičový materiál. Vynález se rovněž týká postupu přípravy těchto nosičových materiálů a nanesených katalyzátorů a jejich použití při postupu polymerace olefinů.

Dosavadní stav techniky

Některé nanesené katalyzátory tvořící kationty, které se používají při postupu polymerace olefinů jsou z dosavadního stavu techniky známy, přičemž jsou popsány například v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce EO-91/09882, ve které se popisují nanesené katalyzátory připravené kombinováním :

- (i) bis(cyklopentadienyl)kovové sloučeniny obsahující přinejmenším jeden ligand schopný reakce s protonem,
- (ii) aktivační složky obsahující kation schopný poskytovat proton a objemný, labilní anion schopný stabilizovat kovový kation vzniklý jako výsledek reakce mezi kovovou sloučeninou a aktivační složkou, a
- (iii) katalytického nosičového materiálu.

Tento nosičový materiál je možno podrobit tepelnému nebo



chemickému dehydratačnímu procesu. V některých příkladech bylo za tímto účelem použito přídavku triethylhliníku. Maximální sypná hustota polymerů, získaných za použití výše uvedených nanesených katalyzátorů uvedených ve výše citované mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce W091/09882, byla 0,17 gramů/cm³. Katalytická účinnost, která se zde v této mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce uvádí, je ovšem méně než uspokojivá pro komerční využití.

V mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO-94/03506 se popisuje nanesený iontový katalyzátor, který se připraví kombinováním :

- (i) monocyklopentadienylové kovové sloučeniny,
- (ii) aktivační složky obsahující kation, který nevratně reaguje s přinejmenším jedním ligandem obsahujícím uvedenou kovovou sloučeninu, a anion, přičemž tento anion představuje chemicky stabilní, ne-nukleofilní aniontový komplex, a
- (iii) nosičového materiálu pro tento katalyzátor.

Případně může být tento nanesený iontový katalyzátor předem polymerizován olefinickým monomerem. Tento nosičový materiál může být rovněž zpracován hydrolyzovatelným organickým aditivem, ve výhodném provedení alkylovou sloučeninou ze skupiny 13, jako je například triethylaluminium. V této mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce se rovněž uvádí použití tohoto naneseného iontového katalyzátoru pro polymeraci v plynné fázi. Nevýhodou je ovšem to, že katalytická účinnost, dosahovaná u těchto katalyzátorů podle WO-94/03506 je nedostatečná pro běžné komerční využití, podobně jako tomu bylo u předchozí publikace.

V patentu Spojených států amerických č. US-A-5 399 636 se popisují nanesené metalocenové katalyzátory, ve kterých je metalocen chemicky vázán na

nosičový materiál, zahrnující například oxid křemičitý (silika), oxid hlinitý (alumina), hlíny, fosfatovaný oxid hlinitý a směsi těchto látek. V patentu Spojených států amerických č. US-A-5 427 991 se popisují určité nosičové materiály pro katalyzátory, které obsahují polyaniontové části tvořené ne-koordinacími aniontovými skupinami, které jsou chemicky vázány na zesítěné polymerní komponenty tvořící jádro. Ve sloupci 19, řádky 4-12 se uvádí nutnost maskování nebo chránění hydroxylových skupin na substrátu za použití standardního chemického zpracování. Ovšem maskování nebo chránění těchto hydroxylových skupin před jejich reakcí s nekoordinacími aniontovými reakčními složkami způsobí to, že jsou tyto látky inertní pro další reakci, což se neshoduje se záměry předmětného vynálezu. Jestliže se maskování nebo chránění provede po reakci uvedené nekoordinacími aniontové reakční složky, potom toto zpracování negativním způsobem ovlivňuje požadované chemické navázání aniontových částí. Na obrázku 8 v tomto patentu je uvedeno alternativní schema, které zahrnuje funkcionalizaci povrchových hydroxylových skupin reakcí s p-bromfenyl(trimethoxy)silanem. V tomto patentu není nikde navrhován požadavek na omezení množství povrchových hydroxylových funkčních skupin oxidu křemičitého (siliky) na množství odpovídající méně než 1,0 mmol/gram. Kromě toho je třeba uvést, že v tomto patentu není nikde uváděna žádná zmínka o vytvoření reaktivní silanové funkční skupiny místo p-bromfenylsiloxanové funkční skupiny. Vzhledem k výše uvedeným důvodům, popis tohoto patentu je s ohledem na základní výchozí materiály na bázi oxidu křemičitého nebo oxidu hlinitého považovat za neproduktivní nebo nepoužitelný.

Kationtové homogenní katalyzátory, připravené za

použití aktivačních sloučenin tvořícího kationty, jsou popisovány v řadě publikací podle dosavadního stavu techniky. Například v evropském patentu EP-A-277 004 a v patentu Spojených států amerických č. US-A-5 064 802 se popisuje použití solí Bronstedových kyselin, které jsou schopné tvořit kationty za pomoci přenosu vodíku. V evropském patentu EP-A-277 003 se popisuje podobný postup za použitý objemných aniontů obsahujících několik atomů boru. V mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce E093/23412 se popisují aktivátory tvořící kationty na bázi karboniových solí. V patentu Spojených států amerických č. US-A-5 321 106 se popisuje použití kationtových aktivátorů na bázi oxidačních solí a v patentové přihlášce Spojených států amerických č. USA 304 314, podané 12.zářím 1994 se popisuje použití kationtových aktivátorů na bázi silyliových solí. Nevýhoda těchto homogenních katalyzátorů, které jsou naneseny běžnou metodou fyzikální absorpce na povrchu nosičového materiálu, ovšem spočívá v tom, že mohou být opětně odstraněny účinkem ředidel nacházejících se v reakčním prostředí při běžně prováděných polymeračních postupech v roztoku nebo v suspenzi, a účinkem ředidel, které se mohou případně vyskytovat reakčním prostředí při polymeračních postupech prováděných v plynné fázi, jako jsou například postupy, ve kterých se používá kondenzace a recyklování libovolných ředidel nebo monomerů. Tyto ztráty katalytické látky na nosičovém materiálu mohou mít nepříznivý dopad na sytnou hustotu takto získaného výsledného polymerního produktu.

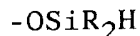
Z výše uvedeného vyplývá, že by bylo vhodné vyvinout nanesený katalyzátor a postup polymerace, při kterém by se použilo tohoto katalyzátoru, při jehož použití by bylo možno produkovat olefinové polymery s dobrou katalytickou

účinnosti. Dále by bylo přínosné vyvinout nanosený katalyzátor, který by byl přizpůsoben k použití při polymeračních procesech prováděných v suspenzi nebo v plynové fázi a který by byl relativně nedotčený přítomností zkondenzovaného monomeru nebo ředidel.

Podstata vynálezu

Podle prvního aspektu se předmětný vynález týká nosičového materiálu pro použití při přípravě nanoseného katalyzátoru k provádění adičních polymerací, který obsahuje reakční produkt :

(A) anorganického oxidového materiálu obsahujícího pevnou matici a reaktivní hydroxylové skupiny nebo reaktivní silanové funkcionalizované deriváty hydroxylových skupin na jeho povrchu, přičemž tento reaktivní silan odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém :

R nezávisle na místě svého výskytu představuje atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo hydrokarbyloxyskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, přičemž tento anorganický oxidový materiál obsahuje méně než 1,0 mmol reaktivních povrchových hydroxylových funkčních skupin na gram, a

(B) aktivační sloučeniny obsahující :

(b1) kation, který je schopen reagovat se sloučeninou přechodného kovu za vzniku katalyticky aktivního komplexu přechodného kovu, a

(b2) kompatibilní anion obsahující přinejmenším

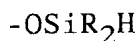
27.05.99

jeden substituent schopný reagovat s matricí anorganického oxidu, se zbytkovými hydroxylovými funkčními částmi anorganického oxidu nebo s reaktivní silanovou částí za vzniku kovalentní vazby tohoto kompatibilního aniontu k nosičovému materiálu.

Kromě toho do rozsahu předmětného vynálezu náleží rovněž nanesený katalytický systém vhodný pro provádění adiční polymerace adičních polymerizovatelných monomeru, který obsahuje výše definovaný nosičový materiál a :

(C) sloučeninu přechodného kovu obsahující přinejmenším π -vázanou aniontovou ligandovou skupinu, přičemž tato sloučenina přechodného kovu je schopná reagovat s výše uvedeným nosičovým materiálem prostřednictvím kationtu (b1) čímž se vytvoří chemická vazba tohoto katalyticky aktivního komplexu přechodného kovu a nosičového materiálu.

Podle dalšího aspektu se předmětný vynález týká postupu přípravy nosičového materiálu zahrnující zkombinování anorganického oxidového materiálu obsahujícího pevnou matricí a reaktivní hydroxylové skupiny nebo reaktivní silanové funkcionalizované deriváty hydroxylových skupin na jeho povrchu, přičemž tento reaktivní silan odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém :

R nezávisle na místě svého výskytu představuje atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo hydrokarbyloxyskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku,

příčemž tento anorganický oxidový materiál obsahuje méně než 1,0 mmol reaktivních povrchových hydroxylových funkčních skupin na gram, s aktivační sloučeninou (B) za vzniku nosičového materiálu pro katalyzátor na polymerizaci olefinů.

Podle dalšího aspektu se předmětný vynález týká způsobu adiční polymerizace, při kterém se jeden nebo více adičních polymerizovatelných monomerů uvádí do kontaktu s naneseným katalytickým systémem podle předmětného vynálezu za podmínek adiční polymerace.

Tyto nosičové materiály a nanesené katalyzátory podle předmětného vynálezu se snadno připraví s vysokým výtěžkem a účinností. Důležitým znakem předmětného vynálezu je to, že katalytické systémy připravené z výše uvedených katalytických složek vykazují lepší funkčnost a výkonnost pokud se týče katalytické aktivity a/nebo sypné hustoty produktu, v porovnání s dosud známými nanesenými katalytickými systémy. Podle vynálezu se předpokládá, že tato skutečnost je výsledkem kontrolování množství přístupných povrchových hydroxylových skupin anorganického oxidu na úroveň menší než 1,0 mmol na gram před reakcí s aktivační sloučeninou (B), a/nebo použitím specifických reaktivních silanových funkčních skupin, jak bude ještě dále uvedeno.

Všechny odkazy týkající se na periodické tabulky prvků uvedené v popisu předmětného vynálezu se vztahují na periodickou soustavu prvků uvedenou v publikaci : *The Periodic Table of the Elements, publikovanou a s copyright CRC Press, Inc., 1989.* Rovněž je třeba uvést, že všechny odkazy týkající se uvádění skupiny nebo skupin se

27.05.99

týkají skupiny nebo skupin odpovídající této periodické tabulce prvků, při použití IUPAC systému číslování skupin.

Podle předmětného vynálezu bylo zcela překvapivě zjištěno, že při použití zcela jedinečné kombinace aktivační sloučeniny a nosičového materiálu, které byly specifikovány ve výše uvedeném textu je možno dosáhnout připojení aktivační sloučeniny k nosičovému materiálu a přitom současně zachovat schopnost této sloučenina aktivovat katalyzátory na bázi přechodných kovů, které jsou obvykle používány při provádění adičních polymerizačních postupů. Tyto katalyzátory podle předmětného vynálezu je možno použít pro přípravu olefinových polymerů přičemž vykazují extrémně vysoké hodnoty katalytické účinnosti. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu tyto katalyzátory dosahují účinnosti přinejmenším 1×10^5 gramů polymeru/gram přechodného kovu, podle ještě výhodnějšího provedení se dosahuje účinnosti přinejmenším 1×10^6 gramů polymeru/gram přechodného kovu. Kromě toho jsou tyto nanesené katalyzátory vysoce imunní ke katalytickému vyluhování, ke kterému dochází při obvykle použitých provozních podmínkách při provádění polymerace v plynné fázi nebo v suspenzi.

Mezi další přednosti vyplývající z použití nanesených katalyzátorů podle předmětného vynálezu při provádění polymerizačních postupů náleží ta skutečnost, že se předejde tvorbě polymerních usazenin na stěnách reaktoru a na jiných pohyblivých částech v tomto reaktoru, přičemž při polymeračních postupech, při kterých se vyrábí produkt v částicové formě, se získá produkt o výhodnější sypné hustotě. Podle předmětného vynálezu jsou těmito lepšími hodnotami sypné hustoty v případě homopolymerů a interpolymérů obsahujících ethylen, hodnoty sypných hustot

přinejmenším 0,20 gramu/cm³, a ve výhodném provedení přinejmenším 0,25 gramu/cm³.

Mezi vhodné anorganické oxidové nosičové materiály, které se používají podle předmětného vynálezu, patří vysoce porézní druhy oxidu křemičitého (siliky), oxidu hlinitého (aluminy), hlinitokřemičitanů, hlinitofosforečnanů, hlín, oxidu titaničitého a směsi těchto látek. Ve výhodném provedení patří mezi tyto anorganické oxidy oxid hlinitý a oxid křemičitý. Nejvýhodnějším nosičovým materiálem je v tomto směru oxid křemičitý. Tento nosičový materiál může být v granulované, aglomerované, peletizované nebo v jiné fyzikální formě.

Nosičové materiály, vhodné pro účely předmětného vynálezu, ve výhodném provedení mají povrchovou plochu, určenou metodou dusíkovou porozimetrickou B.E.T. metodou, v rozmezí od 10 do 1000 m²/gram, a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 100 do 600 m²/gram. Objem pórů tohoto nosičového materiálu, stanovený metodou dusíkové adsorpce, se ve výhodném provedení pohybuje v rozmezí od 0,1 do 3 cm³/gram, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 0,2 do 2 cm³/gram. Průměrná velikost částic není důležitá, ovšem obvykle se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 500 μm, ve výhodném provedení podle vynálezu se pohybuje v rozmezí od 1 do 150 μm.

Anorganické oxidy, zejména se to týká oxidu křemičitého, oxidu hlinitého a hlinitokřemičitanů, jsou známé tím, že je pro ně charakteristické malé množství hydroxylových funkčních skupin navázaných na atomové matici. Jestliže se tyto látky použijí k přípravě složky (A), potom se tyto materiály ve výhodném provedení nejdříve

27.05.99

podrobí tepelnému zpracování a/nebo chemickému zpracování za účelem snížení obsahu hydroxylových skupin na úroveň v rozmezí od 0,001 do 10 mmolů/gram, podle ještě výhodnějšího provedení na úroveň v rozmezí od 0,01 do 1,0 mmol/gram a podle nejvýhodnějšího provedení na úroveň v rozmezí od 0,1 do 0,8 mmolu/gram. Typické tepelné zpracovávání (kalcinování) se provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od 150 do 900 °C, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 300 do 850 °C, a po dobu 10 minut až 50 hodin. Mezi tato typická chemická zpracovávání je možno zařadit kontaktování s alkylačním činidlem představujícím Lewisovu kyselinu, jako jsou například trihydrokarbylaluminiové sloučeniny, trihydrokarbylchlorsilanové sloučeniny, trihydrokarbylalkoxysilanové sloučeniny nebo podobná jiná činidla. Zbytkový podíl hydroxylových funkčních skupin je možno stanovit metodou Fourierovy transformační infračervené spektroskopie, metoda DRIFTS IR, viz publikace : *Fourier Transform Infrared Spektroskopy, P. Griffiths & J. de Haseth, 83 Chemical Analysis, Wiley Interscience, 1986, str. 544.*

Tento anorganický oxid může být nefunkcionalizovaný, s výjimkou povrchových hydroxylových skupin, jak již bylo diskutováno výše. Podle tohoto provedení vynálezu se nízký obsah hydroxylových skupin v nosičovém materiálu projeví ve vynikajících vlastnostech výsledného nanoseného katalyzátoru, přičemž tento výsledek je nejpravděpodobněji dosahován vzhledem k tomu, že nedochází k rušivému působení s komplexem na bázi přechodného kovu v důsledku přítomnosti zbytkových hydroxylových skupin. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu je obsah hydroxylových skupin v tomto nosičovém materiálu menší než 0,8 mmolu/gram, ve výhodném

27.05.99

provedení méně než 0,5 mmolu/gram.

Tento anorganický oxid může být rovněž funkcionalizován zpracováním se silanovým hydrokarbyloxysilanovým nebo chlorsilanovým funkcionalizačním činidlem, čímž se dosáhne napojení přívěsných reaktivních silanových funkčních skupin k tomuto materiálu, jak již bylo výše uvedeno. Mezi vhodná funkcionalizační činidla patří sloučeniny, které reagují s povrchovými hydroxylovými skupinami anorganického oxidu nebo které reagují s atomy kovu nebo s metaloidními atomy matrice anorganického oxidu. Jako příklad těchto vhodných funkcionalizačních činidel je možno uvést fenylsilan, difenylsilan, methylfenylsilan, dimethylsilan, diethylsilan, diethoxysilan a chlordinethylsilan. Metody přípravy těchto funkcionalizovaných anorganických oxidových sloučenin jsou z dosavadního stavu techniky známy, přičemž byly popsány například v patentech Spojených států amerických č. US-A-3 687 920 a US-A-3 879 368.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se silan a anorganický oxid uvádí do kontaktu, případně v přítomnosti uhlovodíkového ředidla, v přítomnosti bazického činidla jako pomocné látky, výhodně se používá trialkylamin obsahující 1 až 4 atomy uhlíku. Tato reakce se provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od 0 do 110 °C, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 20 do 50 °C. Obvykle se používá přebytku funkcionalizačního činidla. Ve výhodném provedení je poměr tohoto funkcionalizačního činidla vzhledem k množství anorganického oxidu v rozmezí od 1 do 2500 mmolů/gram. Výsledkem této výše uvedené funkcionalizační reakce je to, že se dále sníží podíl hydroxylových funkčních skupin v anorganickém oxidu na výše

uvedenou nízkou úroveň, která je nižší než 1,0 mmol/gram. Ve výhodném provedení podle vynálezu je zbytkový podíl hydroxylových skupin na funkcionalizovaném nosičovém materiálu nižší než 0,8 mmolu/gram, a podle nejvýhodnějšího provedení je tento zbytkový podíl hydroxylových skupin na funkcionalizovaném materiálu nižší než 0,5 mmolu/gram. Při přípravě složky (A) je vysoce výhodné, jestliže se použije kalcinovaný oxid křemičitý, který má počáteční zbytkový obsah (to znamená podíl po předběžně provedené funkcionalizaci) hydroxylových skupin nižší než 1,0 mmol/gram, přičemž se použije 1 až 20 mmolů funkcionalizačního činidla na gram oxidu křemičitého. Použitý molární poměr bazického činidla jako pomocné látky vzhledem k funkcionalizačnímu činidlu se pohybuje v rozmezí od 0,7 : 1 do 2,0 : 1. Nezareagované funkcionalizační činidlo se ve výhodném provedení podle vynálezu odstraní z povrchu anorganického oxidu například promytím kapalným uhlovodíkem, přičemž tento nosičový materiál se potom řádně usuší před jeho použitím pro přípravu vlastního naneseného katalytického systému.

Anorganický oxid, výsledný nosičový materiál nebo nanesený katalytický systém mohou být rovněž zpracovány hliníkovou složkou zvolenou ze skupiny zahrnující aluminovan nebo hliníkové sloučeniny obecného vzorce :

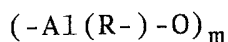


ve kterém má R stejný význam jako bylo uvedeno shora. Jako příklad těchto skupin R je možno uvést methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethylovou skupinu, ethoxyskupinu propylovou skupinu (všechny její isomery), propoxyskupinu (všechny její isomery), butylovou skupinu (všechny její isomery),

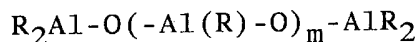
27.05.99

butoxyskupinu (všechny její isomery), fenylovou skupinu a benzylovou skupinu. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu je tato hliníková složka zvolena ze skupiny zahrnující aluminoxany a tri(hydrokarbyl)aluminiové sloučeniny obsahující v hydrokarbylové části 1 až 4 atomy uhlíku. Mezi nejvýhodnější hliníkové složky patří aluminoxany, trimethylaluminium, triethylaluminium, triisobutylaluminium a směsi těchto látek.

Tyto aluminoxany (rovněž někdy označované jako alumoxany) představují oligomerní nebo polymerní aluminiumoxy-sloučeniny obsahující řetězce vzájemně se střídajících hliníkových a kyslíkových atomů, přičemž na hliník je napojen substituent, ve výhodném provedení alkylová skupina. Předpokládá se, že strukturu tohoto aluminoxanu je možno znázornit obecným vzorcem :



v případě cyklických aluminoxanů, a obecným vzorcem :



v případě lineárních sloučenin, ve kterých R má stejný význam jako bylo definováno výše, a m představuje celé číslo pohybující se v rozmezí od 1 do 50, ve výhodném provedení přinejmenším 4. Tyto aluminoxany jsou obvykle reakční produkty vody a alkylaluminiové sloučeniny, která kromě alkylové skupiny může obsahovat halogenidové nebo alkoxydové skupiny. Reakcí několika jiných odlišných alkylaluminiových sloučenin, jako je například trimethylaluminium a tri-isobutylaluminium, s vodou je možno připravit tak zvané modifikované neboli směsné aluminoxany. Těmito

27.05.99

výhodnými aluminoxany jsou methylaluminoxan a methylaluminoxan modifikovaný malým množstvím alkylových skupin obsahujících 2 až 4 atomy uhlíku, zejména isobutylovou skupinou. Všeobecně je možno uvést, že tyto aluminoxany obsahují malé až podstatné množství výchozí alkylaluminiové sloučeniny.

Jedna z metod přípravy těchto sloučenin aluminoxanového typu, která spočívá v kontaktování alkylaluminiové sloučeniny s anorganickou solí obsahující krystalizační vodu ve své molekule, je uvedena v patentu Spojených států amerických č. 4 542 119. Podle zejména výhodného provedení se tato alkylaluminiová sloučenina uvádí do kontaktu s regenerovatelnou látkou obsahující vodu, jako je například hydratovaný oxid hlinitý (alumina), oxid křemičitý (silika) a jiné látky. Tato metoda je popisována v evropském patentu č. EP-A-338 044. Tento aluminoxan je tedy možno inkorporovat do nosičového materiálu reakcí hydratovaného oxidu hlinitého (aluminy) nebo oxidu křemičitého (siliky), který byl předtím případně funkcionalizován silanovými, siloxanovými, hydrokarbyloxysilanovými nebo chlorsilanovými skupinami, s trialkylaluminiovou sloučeninou obsahující v alkylové části 1 až 10 atomů uhlíku, přičemž tento postup se provede běžně známou metodou.

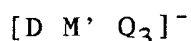
Zpracování anorganického oxidového materiálu, při kterém je cílem rovněž vpravit případný podíl aluminoxanové sloučeniny nebo trialkylaluminiové sloučeniny kromě aktivační sloučeniny, zahrnuje kontaktování této látky s aluminoxanem nebo trialkylaluminiovou sloučeninou, zejména je to triethylaluminium nebo triisobutylaluminium, před přidavkem aktivační sloučeniny, která bude specifikována

dále, po přidavku této sloučeniny nebo současně s přidavkem této aktivační sloučeniny. Případně je možno rovněž tuto reakční směs zahřívát v inertní atmosféře a dostatečně dlouhou dobu a při dostatečné teplotě k fixování aluminoxanu nebo trialkylaluminiové sloučeniny na nosičový materiál nebo může být nosičová složka obsahující aluminoxanovou nebo trialkylaluminiovou sloučeninu podrobena zpracování ve formě jednoho nebo více promývacích stupňů za účelem odstranění aluminoxanu nebo trialkylaluminiové sloučeniny, která není fixována na nosičový materiál.

Kromě kontaktování nosičového materiálu s aluminoxanem může být rovněž tento aluminoxan generován *in situ* kontaktováním nehydrolyzovaného anorganického oxidu nebo zvlhčeného anorganického oxidu s trialkylhliníkovou sloučeninou, popřípadě se tato reakce provádí v přítomnosti inertního ředidla. Tento postup je z dosavadního stavu techniky velice dobře známý, přičemž je popisován například v evropském patentu EP-A-250 600, v patentech Spojených států amerických č. US-A-4 912 075 a US-A-5 008 228. Mezi vhodná alifatická uhlovodíková ředidla patří pentan, isopentan, hexan, heptan, oktan, isooktan, nonan, isononan, dekan, cyklohexan, methylcyklohexan a kombinace dvou nebo více uvedených ředidel. Mezi vhodná aromatická uhlovodíková ředidla patří například benzen, toluen, xylen a další alkyl-substituované nebo halogen-substituované aromatické sloučeniny. Podle nejvýhodnějšího provedení je tímto ředidlem aromatický uhlovodík, zejména toluen. Po dokončení tohoto postupu, který probíhá výše uvedeným způsobem, se zbytkový obsah hydroxylových skupin sníží na požadovanou úroveň, která představuje méně než 1,0 mmol hydroxylových skupin na gram nosičového materiálu, libovolnou z výše uvedených metod.

27.05.98

Uvedená aniontová složka aktivační sloučeniny (B), použitá podle předmětného vynálezu, odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém :

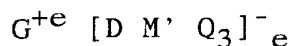
D znamená spojující skupinu obsahující funkční složku schopnou reakce s anorganickou oxidovou maticí, se zbytkovou hydroxylovou funkční částí nebo s reaktivními silanovými funkčními skupinami případně funkcionalizovaného anorganického oxidu,

M' je bor nebo hliník v oxidačním stavu 3, a

Q je hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxyskupina, fluorovaná hydrokarbylová skupina, fluorovaná hydrokarbyloxyskupina nebo fluorovaná silylhydrokarbylová skupina obsahující až 20 ne-vodíkových atomů.

Podle nejvýhodnějšího provedení podle vynálezu Q znamená v každém místě svého výskytu fluorovanou arylovou skupinu, zejména pentafluorfenylovou skupinu.

Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou uvedenými aktivačními sloučeninami soli obecného vzorce :



ve kterém :

G^{+e} je kationtový zbytek soli Bronstedovy kyseliny, oxidační kation, karboniový ion nebo silyliový ion, a

e je celé číslo od 1 do 3, nejvýhodněji 1.

27.05.99

Mezi vhodné spojující substituenty D, které jsou součástí kompatibilních aniontů použitých na nemodifikovaných anorganických oxidech nebo na anorganických oxidech obsahujících pouze zbytkové hydroxylové funkční skupiny, je možno zařadit části, které obsahují silanovou, siloxanovou, hydrokarbyloxysilanovou, halogensilanovou nebo aminovou funkční skupinu, a dále funkční skupinu odvozenou od karboxylové kyseliny, esteru karboxylové kyseliny, aldehydu, ketonu nebo epoxidu, která obsahuje 1×10^6 ne-vodíkových atomů, ve výhodném provedení podle vynálezu 2 až 1000 ne-vodíkových atomů a podle nejvýhodnějšího provedení 4 až 20 ne-vodíkových atomů. Při praktické aplikaci může použití kompatibilních aniontů obsahujících silan vyvolat nutnost použití bazického katalyzátoru, jako je například trialkylamin obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž použití tohoto bazického katalyzátoru je nutné z toho důvodu, aby byla uskutečněna reakce se substrátem obsahujícím pouze zbytkové hydroxylové funkční skupiny. Ve výhodném provedení podle vynálezu je touto spojující skupinou D v případě použití v kombinaci s nemodifikovanou anorganickou oxidovou sloučeninou hydrokarbylový zbytek substituovaný silanovou nebo chlorsilanovou skupinou. Mezi výhodné spojující substituenty D tedy patří například silyl-substituovaná arylová skupina, silyl-substituovaná aralkylová skupina, silyl-substituovaná alkarylová skupina, silyl-substituovaná alkylová skupina, silyl-substituovaná halogenarylová skupina nebo silyl-substituovaná halogenalkylová skupina, včetně polymerních spojujících skupin, přičemž nejvýhodnějšími skupinami jsou p-silylphenylová skupina ($-C_6H_4SiH_3$), p-silyltetrafluorphenylová skupina ($-C_6F_4SiH_3$), silylnaftyl ($-C_{10}H_8SiH_3$), silylperfluornaftyllová skupina ($-C_{10}F_8SiH_3$), a 2-silyl-1-ethylová skupina ($-C_2H_4SiH_3$).

27.05.99

Mezi vhodné spojující substituenty D, které jsou součástí kompatibilních aniontů použitých na anorganických oxidech, které byly modifikovány reaktivními silanovými funkčními skupinami, je možno zařadit části, které obsahují silanovou, siloxanovou, hydrokarbyloxysilanovou, halogensilanovou, hydroxylovou, thiolovou nebo aminovou funkční skupinu, dále funkční skupinu odvozenou od karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové skupiny, dále aldehydickou, ketonovou nebo epoxidovou funkční skupinu obsahující 1×10^6 ne-vodíkových atomů, ve výhodném provedení podle vynálezu 2 až 1000 ne-vodíkových atomů a podle nejvýhodnějšího provedení 4 až 20 ne-vodíkových atomů. Ve výhodném provedení podle vynálezu D za těchto okolností představuje hydrokarbylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou, podle ještě výhodnějšího provedení arylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou, aralkylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou, alkarylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou, alkylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou, halogenarylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou nebo halogenalkylový zbytek substituovaný hydroxylovou skupinou, včetně polymerních spojujících skupin, přičemž podle nejvýhodnějšího provedení se jedná o hydroxyfenylovou skupinu, hydroxytolylovou skupinu, hydroxybenzylovou skupinu, hydroxynaftylovou skupinu, hydroxybisfenylovou skupinu, hydroxycyklohexylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxypolystyrylové skupiny nebo fluorované deriváty těchto skupin. Podle nejvýhodnějšího provedení je tímto spojujícím substituentem D p-hydroxyfenylová skupina, 4-hydroxybenzylová skupina, 6-hydroxy-2-naftylová skupina, 4-(4'-hydroxyfenyl)fenylová skupina,

4-(4'-hydroxyfenyl)dimethylmetylen)fenylová skupina, nebo fluorované deriváty těchto skupin. K napomáhání reakce se substrátem může být rovněž použit bazický katalyzátor, jako je například trialkylamin obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části.

Podle nejvýhodnějšího provedení podle vynálezu představuje D některý z výše uvedených substituentů substituovaných hydroxyskupinou, který je použit v kombinaci s reaktivním oxidem křemičitým funkcionalizovaným silanovou skupinou.

Jako ilustrativní příklady aniontových složek $[DM^+Q_3]^-$ aktivačních sloučenin, které je možno použít v případě předmětného vynálezu, které ovšem nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu, je možno uvést tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan, tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxytetrafluorfenyl)boritan, tris(2,4-difluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan, tris(3,5-difluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan, tris(3,5-di-trifluormethylfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan, tris(pentafluorfenyl)(2-hydroxyethyl)boritan, tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxybutyl)boritan, tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxycyklohexyl)boritan, tris(pentafluorfenyl)(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)boritan, tris(pentafluorfenyl)4-(4'-hydroxyfenyl)fenylboritan, a tris(pentafluorfenyl)hydroxynaftylboritan, a dále všechny isomery těchto sloučenin, jako je například tris(pentafluorfenyl)(6-hydroxy-2-naftyl)boritan.

Kationtovou částí aktivační sloučeniny může být libovolný kation, který je schopen reakce se sloučeninou přechodného kovu za vzniku katalyticky aktivního komplexu na

bázi přechodného kovu. Ve výhodném provedení podle vynálezu je kation zvolen ze skupiny zahrnující kationty Bronstedových kyselin, karboniové kationty, silyliové kationty a kationtová oxidační činidla.

Kationty Bronstedových kyselin je možno znázornit následujícím obecným vzorcem :



ve kterém :

L^* znamená neutrální Lewisovu bázi, ve výhodném provedení Lewisovu bázi obsahující dusík, fosfor, kyslík nebo síru, a

$(L^* - H)^+$ představuje Bronstedovu kyselinu.

Jako ilustrativní příklady těchto Bronstedových acidických kationtů aktivačních sloučenin které je možno použít podle předmětného vynálezu, které ovšem nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu, je možno uvést trialkyl-substituované amonné kationty, jako je například triethylamonný kation, tripropylamonný kation, tri(n-butyl)amonný kation, trimethylamonný kation a tributylamonný kation. Rovněž jsou vhodné N,N-dialkylaniliniové kationty, jako je například N,N-dimethylaniliniový kation, N,N-diethylaniliniový kation, N,N-2,4,6-pentamethylaniliniový kation a podobné další kationty; dále dialkylamonné kationty, jako je například di-n-propyl)amonný kation, dicyklohexylamonný kation a podobné další kationty; a triarylfosfoniové kationty, jako je například trifenylfosfoniový kation, tri(methylfenyl)fosfoniový kation, tri(dimethylfenyl)fosfoniový kation, a dále diethyloxoniový

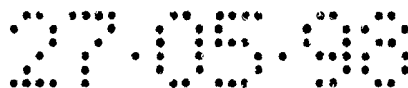
kation, dimethylsulfoniový kation, diethylsulfoniový kation a difenylsulfoniový kation.

Druhým typem vhodného kationtu (který je označován jako C^+) je stabilní karboniový nebo silyliový ion obsahující až 30 ne-vodíkových atomů, přičemž tento kation je schopen reakce se substituentem sloučeniny přechodného kovu a převést tuto sloučeninu na katalyticky aktivní komplex přechodného kovu. Mezi vhodné příklady karboniových kationtů je možno zařadit tropyliový kation, trifenylmethyliový kation a benzen(diazoniový) kation. Silyliové soli jsou známy z publikací podle dosavadního stavu techniky, přičemž obecně byly popsány v publikaci : *J. Chem Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, a rovněž v publikaci : *Lambert, J.B. a kol. Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. Mezi výhodné silyliové kationty je možno zařadit trimethylsilyliový kation, triethylsilyliový kation a jejich etherem substituované adukty.

Dalším typem vhodných kationtů, které jsou označovány jako Ox^{e+} , jsou kationtová oxidační činidla, která mají náboj e^+ , přičemž e znamená celé číslo od 1 do 3.

Jako příklad těchto kationtových oxidačních činidel je možno uvést ferrocenium, Ag^+ a Pb^{2+} .

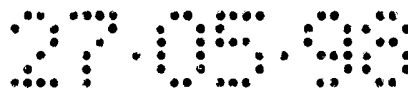
Tyto aktivační sloučeniny, které se používají podle předmětného vynálezu, je možno snadno připravit kombinováním derivátu kovu ze skupiny 1, ze skupiny 2 nebo Grignardova kovového derivátu funkcionalizačního substituentu, D, nebo jeho maskovaného derivátu s neutrálním prekurzorem aniontu, přičemž potom se do kontaktu uvede takto získaný reakční produkt s chloridovou solí kationtu, který se má použít.



Jako příklad těchto vhodných kovových derivátů je možno uvést lithiové soli nebo Grignardovy soli. Výše uvedený termín "maskovaný derivát" je všeobecně známý a používaný termín v tomto oboru, přičemž se vztahuje na použití inertní funkční skupiny během přípravy, která se potom převede na požadovanou reaktivní funkční skupinu v následném stupni metodami běžně známými a používanými pro odborníky v tomto oboru. Například je možno uvést, že během syntézy je možno použít trimethylsilyloxyskupinu, přičemž tato skupina se v následné fázi převede na požadovanou hydroxylovou skupinu hydrolýzou.

Nosičový materiál podle předmětného vynálezu obecně obsahuje 0,001 až 10 mmolů aktivační sloučeniny na gram anorganického oxidu, ve výhodném provedení 0,01 až 1 mmol/gram anorganického oxidu. Při použití příliš vysokých množství aktivační sloučeniny je pořizovací cena nosičového materiálu příliš vysoká. Při použití příliš nízkého množství je zase katalytická účinnost výsledného naneseného katalyzátoru nepřijatelná. Zbytkový obsah hydroxylových skupin po reakci s aktivační sloučeninou je výhodně menší než 50 molových procent, vztaženo na požadovaný obsah komplexu přechodného kovu, podle ještě výhodnějšího provedení menší než 10 molových procent, vztaženo na požadovaný obsah komplexu přechodného kovu, a podle nejvýhodnějšího provedení méně než 1 molové procento, vztaženo na požadovaný obsah komplexu přechodného kovu.

Tento nosičový materiál podle předmětného vynálezu může být skladován nebo dopravován za inertních podmínek, jako například ve formě v jaké byl připraven nebo v suspendované formě v inertním ředidle, jako je například alkan nebo aromatický uhlovodík. Tento nosičový materiál je



možno použít k přípravě naneseného katalyzátoru podle předmětného vynálezu, přičemž se uvádí do kontaktu tento nosičový materiál se vhodnou sloučeninou přechodného kovu, případně v přítomnosti kapalného ředidla.

Mezi vhodné sloučeniny přechodného kovu (výše uvedená složka (C)), které se používají k přípravě nanesených katalyzátorů podle předmětného vynálezu, patří deriváty libovolného přechodného kovu, včetně lanthanidů, ovšem výhodné jsou kovy ze skupiny 3, 4 nebo ze skupiny lanthanidů, které mají formální oxidační stav +2, +3 nebo +4, které splňují výše uvedené požadavky. Mezi výhodné sloučeniny je možno v tomto směru zařadit kovové komplexy obsahující 1 až 3 π -vázané aniontové ligandové skupiny, přičemž tyto skupiny mohou představovat cyklické nebo ne-cyklické delokalizované π -vázané aniontové ligandové skupiny. Jako příklad těchto π -vázaných aniontových ligandových skupin je možno zařadit konjugované nebo ne-konjugované, cyklické nebo ne-cyklické dienylové skupiny, allylové skupiny a arenové skupiny. Tímto výše uvedeném termínem " π -vázané" se míní to, že uvedená ligandová skupina je vázána na přechodný kov prostřednictvím π -vazby.

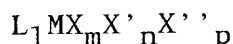
Každý atom této delokalizované π -vázané skupiny může být nezávisle na ostatních substituován zbytkem vybraným ze souboru zahrnujícího halogeny, hydrokarbylovou skupinu, halogenhydrokarbylovou skupinu a hydrokarbyl-substituované metaloidní skupiny, ve kterých je uvedený metaloid vybrán ze skupiny 14 periodické soustavy prvků. Do rozsahu výše uvedeného termínu "hydrokarbyl" náleží alkylové skupiny s přímým nebo rozvětveným řetězcem nebo cyklické alkylové skupiny, které obsahují 1 až 20 atomů uhlíku, aromatické skupiny obsahující 6 až 20 atomů uhlíku, alkyl-substituované

aromatické skupiny obsahující 7 až 20 atomů uhlíku a aryl-substituované alkylové skupiny obsahující 7 až 20 atomů uhlíku. Kromě toho je třeba uvést, že dva nebo více těchto zbytků mohou společně vytvořit kondenzovaný kruhový systém nebo hydrogenovaný kondenzovaný kruhový systém. Mezi vhodné hydrokarbyl-substituované organometaloidní (neboli organokovové) skupiny náleží mono-, di- a trisubstituované organometaloidní skupiny prvků ze skupiny 14 periodické soustavy, přičemž každá z těchto hydrokarbylových skupin obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku. Jako příklad těchto vhodných hydrokarbyl-substituovaných organometaloidních zbytků je možno uvést trimethylsilylovou skupinu, triethylsilylovou skupinu, ethyldimethylsilylovou skupinu, methyldiethylsilylovou skupinu, trifenylgermylovou skupinu a trimethylgermylovou skupinu.

Jako příklad těchto vhodných aniontových, delokalizovaných π -vázaných skupin je možno uvést cyklopentadienylovou skupinu, indenylovou skupinu, fluorenylovou skupinu, tetrahydroindenylovou skupinu, tetrahydrofluorenylovou skupinu, oktahydrofluorenylovou skupinu, pentadienylovou skupinu, cyklohexadienylovou skupinu, dihydroanthracenylovou skupinu, hexahydroanthracenylovou skupinu a dekahydroanthracenylovou skupinu, a rovněž tak hydrokarbyl-substituované deriváty obsahující 1 až 10 atomů uhlíku těchto skupin. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu jsou uvedenými aniontovými delokalizovanými π -vázanými skupinami cyklopentadienylová skupina, pentamethylcyklopentadienylová skupina, tetramethylcyklopentadienylová skupina, indenylová skupina, 2,3-dimethylindenylová skupina, fluorenylová skupina, 2-methylindenylová skupina a 2-methyl-4-fenylindenylová skupina.

27.05.99

Mezi vhodné sloučeniny přechodného kovu (C) je možno zařadit libovolné deriváty jakéhokoliv přechodného kovu, včetně lanthanidů, ovšem výhodné jsou přechodné kovy ze skupiny 3, 4 nebo ze skupiny lanthanidů. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu jsou těmito kovovými komplexy sloučeniny obecného vzorce :



nebo dimery těchto sloučenin,
ve kterých :

L znamená aniontovou, delokalizovanou π -vázanou skupinu, která je vázána na M, obsahující až 50 ne-vodíkových atomů, případně dvě tyto skupiny L mohou být navzájem spojeny prostřednictvím jednoho nebo více substituentů, čímž vytváří můstkovou strukturu, a dále případně jeden substituent L může být navázán na X prostřednictvím jednoho nebo více substituentů L,

M představuje kov ze skupiny 4 periodické soustavy prvků ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4,

X znamená případně přítomný dvojvazný substituent obsahující až 50 ne-vodíkových atomů, který společně s L tvoří metalocyklus s M,

X' je případně přítomná neutrální Lewisova báze obsahující až 20 ne-vodíkových atomů,

X'' v každém místě svého výskytu představuje jednovaznou, aniontovou část obsahující až 40 ne-vodíkových atomů, případně dvě skupiny X'' mohou být kovalentně spolu spojeny za vzniku dvojvazné aniontové části, ve kterých obě valence jsou vázány na M, nebo tvoří neutrální, konjugovaný nebo ne-konjugovaný dien, který je π -vázaný na M (příčemž M je v oxidačním stavu +2), nebo dále případně jedna nebo

více X'' skupin a jedna nebo více X' skupin mohou být navzájem spojeny a tvořit část, která je jak kovalentně vázána na M tak koordinačně vázána prostřednictvím funkční skupiny odvozené od Lewisovy báze,

\underline{l} je 1 nebo 2,

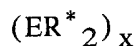
\underline{m} je 0 nebo 1,

\underline{n} je číslo od 0 do 3,

\underline{p} je celé číslo od 0 do 3, a

součet $l + m + p$ je roven formálnímu oxidačnímu stavu M.

Mezi výhodné komplexy je možno zařadit takové výše uvedené látky, které obsahují buďto jednu nebo dvě skupiny L. Mezi tyto komplexy patří látky obsahující můstkovou skupinu spojující dvě L skupiny. Ve výhodném provedení jsou uvedenými můstkovými skupinami takové zbytky, které odpovídají obecnému vzorci :



ve kterém :

E znamená křemík nebo uhlík,

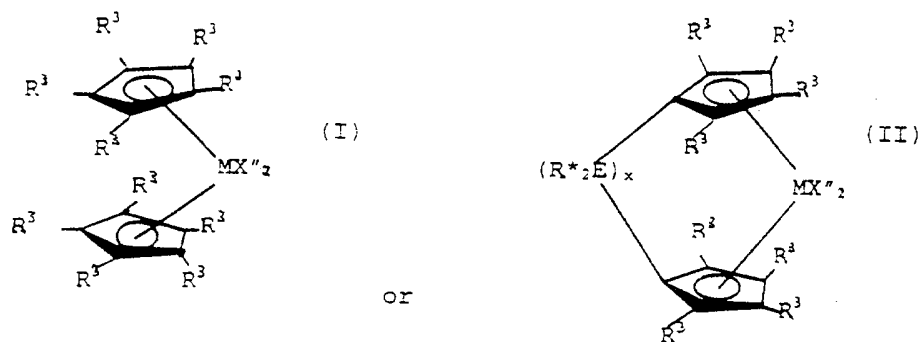
R* nezávisle na místě svého výskytu znamená atom vodíku nebo skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího silylovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu a kombinace těchto skupin, přičemž tato skupina R* obsahuje až 30 atomů uhlíku nebo křemíku, a

x je 1 až 8.

Ve výhodném provedení R* nezávisle na místě svého výskytu znamená metylovou skupinu, benzylovou skupinu, terc.-butylovou skupinu nebo fenylovou skupinu.

Jako příklad výše uvedených komplexů obsahujících

bis(L) část je možno uvést sloučeniny následujícího obecného vzorce I nebo II :



ve kterém :

M je titan, zirkonium nebo hafnium, ve výhodném provedení zirkonium nebo hafnium ve formálním oxidačním stavu +2 nebo +4,

R^3 v každém místě svého výskytu navzájem na sobě nezávisle znamená substituent vybraný ze souboru zahrnujícího atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, kyanoskupinu, halogen a kombinace těchto skupin, přičemž tento substituent R^3 obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů,

nebo sousední R^3 skupiny společně tvoří dvojvazný derivát (to znamená hydrokarbadiylovou skupinu, siladiylovou skupinu nebo germadiylovou skupinu) za vzniku kondenzovaného kruhového systému, a

X'' nezávisle na místě svého výskytu znamená aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 40 ne-vodíkových atomů,

nebo dvě skupiny X'' společně tvoří dvojvaznou aniontovou ligandovou skupinu obsahující až 40 ne-vodíkových atomů nebo společně tvoří konjugovanou dienovou skupinu obsahující 4 až 30 ne-vodíkových atomů, vytvářející π -komplex s M, přičemž M je ve formálním oxidačním stavu +2,

a

R^* , E a x mají stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Tyto výše uvedené kovové komplexy jsou zejména vhodné pro přípravu polymerů, které mají stereoregulární molekulovou strukturu. Při této schopnosti je výhodné, jestliže tento komplex má C_s symetrii nebo vykazuje chirální, stereorigidní strukturu. Jako příklad prvního typu je možno uvést sloučeniny, které mají odlišné delokalizované π -vázané systémy, jako například jednu cyklopentadienylovou skupinu a jednu fluorenylovou skupinu. Podobné systémy na bázi čtyřmocného titanu $Ti(IV)$ nebo čtyřmocného zirkonia $Zr(IV)$ jsou uváděny jako látky vhodné pro přípravu syndiotaktických olefinových polymerů v publikaci : *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6255-6256 (1980). Jako příklad chirálních struktur je možno uvést bis-indenylové komplexy. Podobné systémy na bázi čtyřmocného titanu $Ti(IV)$ nebo čtyřmocného zirkonia $Zr(IV)$ jsou uváděny jako látky vhodné pro přípravu syndiotaktických olefinových polymerů v publikaci : *Wild a kol., J. Organomet. Chem.* 232, 233-47 (1982).

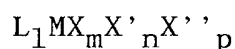
Jako příklad můstkových ligandů obsahujících dvě π -vázané skupiny je možno uvést :

- (dimethylsilyl-bis-cyklopentadienyl),
- (dimethylsilyl-bis-methylcyklopentadienyl),
- (dimethylsilyl-bis-ethylcyklopentadienyl),
- (dimethylsilyl-bis-t-butylcyklopentadienyl),
- (dimethylsilyl-bis-tetramethylcyklopentadienyl),
- (dimethylsilyl-bis-indenyl),
- (dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl),
- (dimethylsilyl-bis-fluorenyl),
- (dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl),
- (dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-fenyindenyl),

(dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl),
(dimethylsilyl-cyklopentadienyl-fluorenyl),
(1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilyl-bis-cyklopentadienyl),
(1,2-bis(cyklopentadienyl)ethan, a
(isopropyliden-cyklopentadienyl-fluorenyl).

Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou skupiny X'' vybrány ze souboru zahrnujícího hydridovou skupinu, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, halogenhydrokarbylovou skupinu, halogensilylovou skupinu, silylhydrokarbylovou skupinu a aminohydrokarbylovou skupinu, nebo dvě skupiny X'' společně tvoří dvojvazný derivát konjugovaného dienu nebo společně tvoří neutrální π -vázaný konjugovaný dien. Podle nejvýhodnějšího provedení představují skupiny X'' hydrokarbylové skupiny obsahující 1 až 20 atomů uhlíku.

Další skupinu kovových komplexů, které je možno použít podle předmětného vynálezu představují látky obecného vzorce :



nebo dimery těchto sloučenin,
ve kterých :

L znamená aniontovou, delokalizovanou π -vázanou skupinu, která je vázána na M, obsahující až 50 ne-vodíkových atomů,

M představuje kov ze skupiny 4 periodické soustavy prvků ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4,

X znamená dvojvazný substituent obsahující až 50 ne-vodíkových atomů, který společně s L tvoří metalocyklus s M,

X' je případně přítomný ligand neutrální Lewisovy báze obsahující až 20 ne-vodíkových atomů,

X'' v každém místě svého výskytu představuje jednovaznou, aniontovou část obsahující až 20 ne-vodíkových atomů, případně dvě skupiny X'' mohou společně tvořit dvojevaznou aniontovou část, ve kterých obě valence jsou vázány na M , nebo tvoří neutrální konjugovaný dien obsahující 5 až 30 atomů uhlíku, nebo dále případně X' a X'' mohou být navzájem spojeny a tvořit část, která je jak kovalentně vázána na M tak koordinačně vázána prostřednictvím funkční skupiny odvozené od Lewisovy báze,

\underline{l} je 1 nebo 2,

\underline{m} je 1,

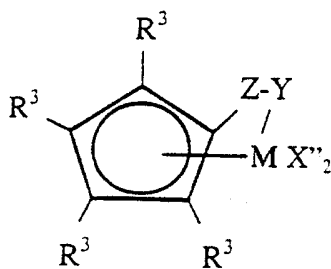
\underline{n} je číslo od 0 do 3,

\underline{p} je celé číslo 1 nebo 2, a

součet $l + m + p$ je roven formálnímu oxidačnímu stavu M .

Mezi výhodné dvojevazné substituenty X je možno ve výhodném provedení zařadit skupiny obsahující až 30 ne-vodíkových atomů obsahující přinejmenším jeden atom vybraný ze skupiny zahrnující kyslík, síru, bor nebo prvek ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, který je přímo navázán na delokalizovanou π -vázanou skupinu, a jiný atom vybraný ze souboru zahrnujícího dusík, fosfor, kyslík nebo síru, který je kovalentně vázán na M .

Výhodnou skupinu těchto koordinačních komplexů kovů ze skupiny 4 periodické soustavy použitých podle předmětného vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce :



ve kterém :

M představuje titan nebo zirkonium ve formálním oxidačním stavu +2 nebo +4,

R^3 v každém místě svého výskytu navzájem na sobě nezávisle je vybrán ze souboru zahrnujícího atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu, germylovou skupinu, kyanoskupinu, halogen a kombinace těchto skupin, přičemž tento substituent R^3 obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo sousední skupiny R^3 společně tvoří dvojvazný derivát (to znamená hydrokarbadiylovou skupinu, siladiylovou skupinu nebo germadiylovou skupinu), za vzniku kondenzovaného kruhového systému,

každý X' znamená atom halogenu, hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu nebo silylovou skupinu, přičemž tato skupina obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, nebo dvě skupiny X' společně tvoří konjugovanou dienovou skupinu obsahující 5 až 30 atomů uhlíku,

Y znamená -O- , -S- , -NR* - , -PR* - , a

Z znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$,
 $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ nebo GeR^*_2 ,

kde R^* má stejný význam jako bylo definováno shora.

Ilustrativní příklady komplexů kovů ze skupiny 4 periodické soustavy, kterých je možno použít při praktické aplikaci předmětného vynálezu, jsou například následující sloučeniny :

cyklopentadienyltitaniumtrimethyl,
cyklopentadienyltitaniumtriethyl,
cyklopentadienyltitaniumtriisopropyl,
cyklopentadienyltitaniumtrifenyl,
cyklopentadienyltitaniumtribenzyl,

27.05.99

cyklopentadienyltitanium-2,4-pentadienyl,
cyklopentadienyltitaniumdimethylmethoxid,
cyklopentadienyltitaniumdimethylchlorid,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethyl,
indenyltitaniumtrimethyl,
indenyltitaniumtriethyl,
indenyltitaniumtripropyl,
indenyltitaniumtrifenyl,
tetrahydroindenyltitaniumtribenzyl,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtriisopropyl,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtribenzyl,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylmethoxid,
pentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethylchlorid,
(h^5 -2,4-dimethyl-1,3-pentadienyl)titaniumtrimethyl,
oktahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,
tetrahydroindenyltitaniumtrimethyl,
tetrahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,
(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10-*h*-1,4,5,6,7,8-hexahydro-
naftalenyl)titaniumtrimethyl,
(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10-*h*-1,4,5,6,7,8-hexahydro-
naftalenyl)titaniumtrimethyl,
(*tert*-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)-
dimethylsilantitaniumdichlorid,
(*tert*-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
silantitaniumdimethyl,
(*tert*-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)1,2-ethan-
diyltitaniumdimethyl,
(*tert*-butylamido)(tetramethyl- h^5 -indenyl)dimethylsilan-
titaniumdimethyl,
(*tert*-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
silantitanium (III) 2-(dimethylamino)benzyl,
(*tert*-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethyl-
silantitanium (III) allyl,

27.05.99

(terc-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV) 1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium (IV) 1,3-butadien,
(terc-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 1,3-pentadiene,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 1,3-pentadiene,
(terc-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilantitanium (IV) dimethyl,
(terc-butylamido)(2-methyl-4-fenylindenyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (IV) 1,3-butadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 1,4-dibenzyl-1,3-butadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 2,4-hexadien,
(terc-butylamido)(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)dimethylsilantitanium (II) 3-methyl-1,3-pentadien,
(terc-butylamido)(2,4-dimethyl-1,3-pentadien-2-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl,
(terc-butylamido)(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10- h -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl, a
(terc-butylamido)(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10- h -1,4,5,6,7,8-hexahydronaftalen-4-yl)dimethylsilantitaniumdimethyl,

27.05.99

Mezi komplexy obsahující bis(L) část, včetně můstkových komplexů, které jsou vhodné pro použití podle předmětného vynálezu, je možno zařadit následující látky :

biscyklopentadienylzirkoniumdimethyl,
biscyklopentadienyltitaniumdiethyl,
biscyklopentadienyltitaniumdiisopropyl,
biscyklopentadienyltitaniumdifenyl,
biscyklopentadienylzirkoniumdibenzyl,
biscyklopentadienyltitanium-2,4-pentadienyl,
biscyklopentadienyltitaniummethoxid.
biscyklopentadienyltitaniummethylchlorid,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniumdimethyl,
bisindenyltitaniumdimethyl,
indenylfluorenyltitaniumdiethyl,
bisindenyltitaniummethyl(2-(dimethylamino)benzyl),
bisindenyltitaniummethyltrimethylsilyl,
bistetrahydroindenyltitanium methyltrimethylsilyl,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniumdiisopropyl,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniumdibenzyl,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniummethoxid,
bispentamethylcyklopentadienyltitaniummethylchlorid,
(dimethylsilyl-bis-cyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl,
(dimethylsilyl-bis-pentamethylcyklopentadienyl)titanium-
2,4-pentadienyl,
(dimethylsilyl-bis-t-butylcyklopentadienyl)zirkonium-
dichlorid,
(methylen-bis-pentamethylcyklopentadienyl)titanium (III)
2-(dimethylamino)benzyl,
(dimethylsilyl-bis-indenyl)zirkoniumdichlorid,
(dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl,
(dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium-
dimethyl,

(dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirkonium-1,4-difenyl-1,3-butadien,
(dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium (II)
1,4-difenyl-1,3-butadien,
(dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl)zirkonium (II)
1,4-difenyl-1,3-butadien,
(dimethylsilyl-bis-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,
(dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl)zirkonium-
di(trimethylsilyl),
(isopropyliden)(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkonium-
dibenzyl, a
(dimethylsilylpentamethylcyklopentadienylfluorenyl)-
zirkoniumdimethyl.

Další sloučeniny, které jsou vhodné k přípravě katalytických kompozic podle předmětného vynálezu, zejména sloučeniny obsahující jiné další kovy ze skupiny 4 periodického systému, budou pro odborníky pracující v daném oboru zřejmé.

Obecně je možno uvést, že poměr molů aktivační sloučeniny (B) k molům sloučeniny přechodného kovu (C) v naneseném katalyzátoru podle předmětného vynálezu se pohybuje v rozmezí od 0,5 : 1 do 2 : 1, ve výhodném provedení v rozmezí od 0,5 : 1 do 5 : 1 a nejvýhodněji v rozmezí od 0,75 : 1 do 1,25 : 1. Při použití příliš nízkého poměru nebude takto získaný nanesený katalyzátor příliš aktivní, zatímco při použití příliš vysokého poměru budou pořizovací náklady tohoto katalyzátorů příliš vysoké v důsledku relativně vysokých použitých množství aktivační sloučeniny. Množství komplexu přechodného kovu, který je chemicky vázán na matici anorganického oxidu ve výsledném naneseném katalyzátoru se ve výhodném provedení podle

předmětného vynálezu pohybuje v rozmezí od 0,0005 do 20 mmolů/gram, přičemž podle ještě výhodnějšího provedení je toto množství v rozmezí od 0,001 do 10 mmolů/gram.

Tento nanesený katalyzátor podle předmětného vynálezu je možno připravit kombinováním nosičového materiálu, aktivační sloučeniny a kovového komplexu v libovolném pořadí. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu se anorganický oxidový materiál nejprve zpracuje aktivační sloučeninou, což se provede vzájemným zkombinováním těchto dvou složek ve vhodném kapalném ředidle, jako je například alifatický nebo aromatický uhlovodík za vzniku suspenze. V případě tohoto zpracování nejsou důležité ani teplota, ani tlak ani doba kontaktu, ovšem obecně se teplota může pohybovat například v rozmezí od -20 °C do 150 °C, tlak se může pohybovat v rozmezí od 1 Pa do 10 000 MPa, podle ještě výhodnějšího provedení se používá přibližně atmosférického tlaku (to znamená 100 kPa), a doba kontaktu se může pohybovat v rozmezí od 5 minut do 48 hodin. Obvykle se tato suspenze promíchává. Po tomto zpracování se podíl pevných látek obvykle oddělí od použitého ředidla.

Před použitím tohoto nosičového materiálu podle vynálezu se ve výhodném provedení použité ředidlo nebo rozpouštědlo odstraní a získá se volně tekoucí prášek. Toto zpracování se výhodně provádí za použití takové metody, při které se odstraní pouze kapalina a zůstane výsledná pevná látka, jako je například použití tepla, sníženého tlaku, odpařování nebo kombinace těchto metod. V alternativním provedení může být tento nosičový materiál před odstraněním uvedeného kapalného ředidla dále kontaktován se sloučeninou přechodného kovu (C). V případě, že se použije tohoto kontaktování, potom je tato sloučenina přechodného kovu ve

27.05.99

výhodném provedení použita ve formě rozpuštěné ve vhodném rozpouštědle, jako je například kapalně uhlovodíkové rozpouštědlo, ve výhodném provedení alifatická nebo cykloalifatická uhlovodíková látka obsahující 5 až 10 atomů uhlíku nebo aromatický uhlovodík obsahující 6 až 10 atomů uhlíku. V alternativním provedení může být rovněž použita suspenze nebo disperze sloučeniny přechodného kovu v ne-rozpouštědle. Doba kontaktování není v tomto případě důležitá, pokud ovšem je tato použitá teplota nižší než je teplota rozkladu přechodného kovu a aktivační sloučeniny. Dobrých výsledků se dosáhne při teplotě pohybující se v rozmezí od 0 do 100 °C. Toto kontaktování je možno provést úplným ponořením do kapalného média nebo je možno toto kontaktování provést za použití atomizovaného postřiku roztoku, disperze nebo suspenze. Všechny stupně tohoto postupu je třeba provádět v nepřítomnosti kyslíku a vlhkosti. Výsledná nanosený katalyzátor je možno skladovat nebo dopravovat ve volně tekoucí formě a za inertních podmínek po odstranění rozpouštědla.

Nanesené katalyzátory podle předmětného vynálezu mohou být použity k provádění adičního polymeračního procesu, při kterém se do kontaktu uvádí jeden nebo více adičních polymerizovatelných monomerů s naneseným katalyzátorem podle předmětného vynálezu za adičních polymerizačních podmínek.

Mezi vhodné adiční polymerizovatelné monomery patří ethylenicky nenasycené monomery, acetylenické sloučeniny, konjugované nebo ne-konjugované dieny a polyeny. Mezi výhodné monomery je možno zařadit olefiny, jako například alfa-olefiny obsahující 2 až 20 000 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 2 až 20 atomů uhlíku a podle ještě výhodnějšího provedení 2 až 8 atomů uhlíku a kombinace dvou

nebo více těchto alfa-olefinů. Mezi zejména vhodné alfa-olefiny patří ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-okten, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen, 1-dodecen, 1-tridecen, 1-tetradecen, 1-pentadecen nebo kombinace těchto látek, a rovněž tak oligomerní nebo polymerní reakční produkty s dlouhým řetězcem zakončené vinylovou skupinou, které se vytvoří během provádění polymerace, a α -olefiny obsahující 10 až 30 atomů uhlíku specificky přidávané k reakční směsi za účelem vytvoření větví s relativně dlouhými řetězci ve výsledném polymeru. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu jsou uvedenými alfa-olefiny ethylen, propen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten a kombinace ethylenu a/nebo propenu s jedním nebo více uvedenými alfa-olefiny. Mezi další výhodné monomery patří styren, halogen-substituované nebo alkyl-substituované styreny, tetrafluorethylen, vinylcyklobuten, 1,4-hexadien, dicyklopentadien, ethylidennorbornen a 1,7-oktadien. Rovněž je možno použít směsi výše uvedených monomerů.

Tyto nanesené katalyzátory podle předmětného vynálezu je možno připravit *in situ* v polymerační směsi přivedením do této reakční směsi jak nosičového materiálu podle vynálezu, nebo složek tohoto nosičového materiálu, tak vhodné sloučeniny přechodného kovu (C). Tento nanesený katalyzátor je možno výhodně použít pro polymerační proces prováděný za vysokého tlaku, v roztoku, v suspenzi nebo pro polymerační proces prováděný v plynné fázi. Postup za vysokého tlaku se ve výhodném provedení obvykle provádí za teploty pohybující se v rozmezí od 100 do 400 °C a při tlaku nad 50 MPa (500 barů). Při polymeračním procesu prováděném v suspenzi se obvykle používá inertní uhlovodíkové ředidlo, přičemž se tento postup provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od

0 °C do teploty bezprostředně pod teplotou při které je takto vyrobený výsledný polymer v podstatě rozpustný v inertním polymerizačním médiu. Výhodně se teploty pohybují v rozmezí od 40 °C do 115 °C. Při polymerizačním procesu prováděném v roztoku se používá teplot pohybujících se od teploty, při které je výsledný polymer rozpustný v inertním rozpouštědle do asi 275 °C, ve výhodném provedení se používá teplot pohybujících se v rozmezí od 130 °C do 260 °C, podle ještě výhodnějšího provedení teplot v rozmezí od 150 °C do 240 °C. Výhodně se jako inertních rozpouštědel používá uhlovodíků obsahujících 1 až 20 atomů uhlíku a podle ještě výhodnějšího provedení alifatických uhlovodíků obsahujících 5 až 10 atomů uhlíku, včetně směsí těchto látek. Postup prováděný v roztoku nebo v suspenzi se obvykle provádí při tlacích pohybujících se v rozmezí od 100 kPa do 10 MPa. Typické provozní podmínky, používané k provádění polymerizačního postupu v plynné fázi, patří výhodně teplota v rozmezí od 20 do 100 °C, podle ještě výhodnějšího provedení teplota v rozmezí 40 až 80 °C. Tlak se při provádění polymerizačního postupu v plynné fázi obvykle pohybuje v rozmezí od 10 kPa do 10 MPa. K napomáhání odstraňování tepla v důsledku latentního tepla odpařování je možno do reaktoru nastříkovat zkondenzovaný monomer nebo ředidlo.

V případě použití nosičového materiálu podle předmětného vynálezu k provádění polymerizace v plynné fázi má ve výhodném provedení tento nosičový materiál střední průměr částic v rozmezí od 20 do 200 μm , podle ještě výhodnějšího provedení průměrnou velikost částic v rozmezí od 30 μm do 150 μm a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 50 μm do 100 μm . V případě použití nosičového materiálu podle předmětného vynálezu k provádění

polymerizace v suspenzi má ve výhodném provedení tento nosičový materiál střední průměr částic v rozmezí od 1 do 200 μm , podle ještě výhodnějšího provedení průměrnou velikost částic v rozmezí od 5 μm do 100 μm a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 20 μm do 80 μm . V případě použití nosičového materiálu podle předmětného vynálezu k provádění polymerizace v roztoku nebo k provádění polymerizace za vysokého tlaku má ve výhodném provedení tento nosičový materiál střední průměr částic v rozmezí od 1 do 40 μm , podle ještě výhodnějšího provedení průměrnou velikost částic v rozmezí od 1 μm do 30 μm a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 1 μm do 20 μm .

Při provádění tohoto polymerizačního postupu podle předmětného vynálezu je možno použít zachycovacích látek, které slouží k ochraně katalyzátoru před katalytickými jedy, jako je například voda, kyslík a polární sloučeniny. Tyto zachycovací látky jsou obecně použity v proměnlivých množstvích, což závisí na množství znečišťujících látek. Mezi výhodné zachycovací látky patří výše uvedené organohliníkové sloučeniny obecného vzorce AlR_3 , definované výše, nebo aluminoxany.

Při provádění tohoto polymerizačního procesu podle předmětného vynálezu je možno rovněž použít činidla pro kontrolování molekulové hmotnosti. Jako příklad těchto činidel pro kontrolování molekulové hmotnosti je možno uvést vodík, trialkylaluminiové sloučeniny nebo další jiná známá činidla pro přenos řetězce. Mezi zejména významné výhody vyplývající z použití těchto nanesených katalyzátorů podle předmětného vynálezu patří schopnost (v závislosti na použitých reakčních podmínkách) produkovat α -olefinové homopolymery a kopolymery s úzkým rozdělením molekulové

hmotnosti. Mezi tyto výhodné polymery patří polymery, které mají hodnotu M_w/M_n menší než 2,5, podle ještě výhodnějšího provedení menší než 2,3. Tyto polymerní produkty s úzkým rozložením molekulové hmotnosti, zejména polymery získané při polymeračním procesu prováděném v suspenzi, jsou vysoce žádoucí a výhodné vzhledem k jejich zlepšeným hodnotám pevnosti v tahu.

Příklady provedení vynálezu

Nosičový materiál, nanesený katalyzátor obsahující volně poutaný aktivátor tvořící kation a způsob provádění adiční polymerace za použití tohoto katalyzátoru budou v dalším podrobněji vysvětleny s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezuje rozsah tohoto vynálezu. pokud nebude výslovně uvedeno jinak, potom všechny díly a procenta jsou vyjádřena jako díly hmotnostní. Sypná hustoty takto vyrobených polymerů byla stanovena metodou podle normy ASTM 1895.

P ř í k l a d 1

A1a. Postup přípravy (4-bromfenoxy)trimethylsilanu
 $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$.

Podle tohoto provedení byl 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-disilazan (100 mililitrů, 98 % čistota, použito 0,464 molu) přidán do $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{-p-OH}$ (v množství 40,3 gramu, což je 0,116 molu) a tato reakční směs byla potom zahřívána při teplotě varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení na teplotu 25 °C byl přebytek 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-disilazanu oddělen destilací (při teplotě 120 °C) a takto získaný zbytek byl přečištěn mžikovou chromatickou metodou za

27.05.90

použití oxidu křemičitého (Davison 948, 800 °C, pentan).
Takto získaný výsledný produkt byl ve formě bezbarvé
kapaliny.
Výtěžek : 50 gramů (88 %).

A1b. Postup přípravy $\text{MgBrC}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$.

Při tomto postupu byly hoblíny hořčíku (v množství
1,20 gramu, což je 49,4 mmolu) smíchány s tetrahydrofuranem
THF (4 mililitry), přičemž potom následoval přídavek 1,2
dibromethanu (0,25 mililitru, což je 2,87 mmolu), přičemž
tento postup byl prováděn ve tříhrdlové nádobě o objemu 100
mililitrů. Tato reakční směs byla potom zahřívána při
teplotě varu pod zpětným chladičem, načež byl přidán roztok
4-bromfenoxytrimethylsilanu (7,5 mililitru, 38,8 mmolu)
v THF (32 mililitrů), přičemž tento přídavek byl prováděn po
kapkách pomocí stříkačky během intervalu 15 minut. Takto
získaná výsledná reakční směs byla dále zahřívána při
teplotě varu pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny a potom
byla ochlazena na teplotu 25 °C. Takto získaný tmavě šedý
roztok byl potom zfiltrován a potom byl titrován
2-butanolem na přítomnost 5-methyl-1,10-fenanthrolinu.
Výtěžek : 81 % (0,87 M, 36 mililitrů).

A1c. Postup přípravy $[\text{MgBr} \cdot 2\text{THF}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3)]$.

Podle tohoto postupu byl použit roztok $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
(v množství 15,85 gramu, což je 31 mmolů) ve 100 mililitrech
diethyletheru, přičemž tento roztok byl zpracován čerstvě
přípraveným $\text{MgBrC}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$ (35,5 mililitru, ve formě
0,87 M roztoku v THF) při teplotě místnosti. Takto získaná
reakční směs byla potom promíchávána po dobu 16 hodin.
V dalším postupu bylo potom přidáno 100 mililitrů pentanu

27.05.90

a takto vzniklá reakční směs byla dále promíchávána po dobu 30 minut za vzniku dvouvrstvové směsi. Horní pentanová vrstva byla potom dekantována a spodní vrstva byla dále promyta pentanem (50 mililitrů), což bylo provedeno dvakrát. Výsledný sirupovitý produkt byl potom odpařen za sníženého tlaku, přičemž tímto způsobem byl získán výsledný produkt ve formě bílé pevné látky.

Výtěžek : 22,1 gramu (77 %).

^1H NMR (d^8 -THF)

δ - 0,18 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$), 6,45 (d, 2H, C_6H_4),

7,06 (d, 2H, C_6H_4)

^{19}F (d^8 -THF)

δ -131,1 (d), 167,2 (t), -169,9 (t).

^{19}C (d^8 -THF)

δ +0,46 (s, $-\text{SiMe}_3$), 117-153 (C_{aryl})

Ald. Postup přípravy (4-hydroxyfenyl)tris(pentafluor-fenyl)boritanu [$\text{PhMe}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})$].

Podle tohoto provedení byly

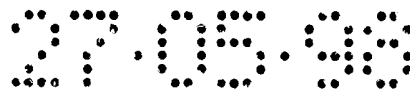
[$\text{MgBr} \cdot 2\text{THF}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3)$] (v množství 22,1 gramu, což je 23,9 mmolu) a vodný roztok $\text{NMe}_2\text{Ph} \cdot \text{HCl}$ (100 mililitrů, ve formě 0,312 M, 31,2 mmolu) společně promíchávány při teplotě místnosti po dobu 16 hodin. Výsledný vodný roztok byl opatrným způsobem dekantován a takto získaná viskózní pevná látka byla potom promyta destilovanou vodou (šest podílů po 150 mililitrech) a potom byla opláchnuta pentanem (tři podíly po 100 mililitrech), načež byla usušena za sníženého tlaku.

Výtěžek : 13,2 gramu (76 %).

^1H NMR (d^8 -THF)

δ +3,22 (s, 6H, $-\text{NHMe}_2\text{Ph}$), 6,40 (d, 2H, C_6H_4), 7,05 (d, 2H, C_6H_4),

7,4-7,7 (m, 5H, NHMe_2Ph)



^{19}F (d^8 -THF)

δ -131,1 (d), -167,8 (t), -169,9 (t),

^{19}C (d^8 -THF)

δ +46,3 (NHMe_2Ph), 112-158 (C_{aryl})

A2a. Postup přípravy 4-((4'-bromfenyl)fenoxy)trimethylsilanu, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$.

Podle tohoto provedení byl 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-disilazan (75 mililitrů, 98 % čistota, použito 0,348 molu) přidán do $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OH}$ (v množství 30 gramů, což je 0,117 molu) a tato reakční směs byla potom zahřívána při teplotě varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Po ochlazení na teplotu 25 °C byl pevný produkt zfiltrován a opláchnut chladným pentanem (50 mililitrů, o teplotě 0 °C). Tento surový produkt byl potom rozpuštěn v diethyletheru a přečištěn mžikovou chromatickou metodou za použití oxidu křemičitého (Davison 948, 800 °C, pentan). Takto získaný výsledný produkt byl ve formě bílé krystalické pevné látky. Výtěžek : 33,6 gramů (89 %).

A2b. Postup přípravy $\text{MgBrC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$

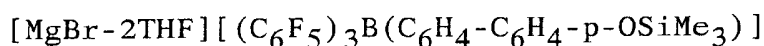
Podle tohoto postupu byl použit prášek hořčíku (50 mesh, v množství 0,47 gramu, což je 19,3 mmolu), který byl potom smíchán s THF (5 mililitrů) ve tříhrdlové nádobě. V dalším postupu byl potom pomocí stříkačky přidán 1,2-dibromethan (0,25 mililitru, což je 2,87 mmolu) a tato reakční směs byla intenzivně zahřívána při teplotě varu pod zpětným chladičem. Potom byl v dalším postupu přidán roztok $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$ (v množství 3,0 gramy, což je 9,34 mmolu), přičemž tento přídavek byl proveden po kapkách pomocí stejné stříkačky během intervalu 20 minut a za

27.05.90

podmínek varu pod zpětným chladičem. Tato výsledná horká reakční směs byla potom ochlazena na teplotu 25 °C v intervalu 1,5 hodiny. Získaný tmavě šedý roztok byl potom zfiltrován a ztitrován 2-butanolem na přítomnosti 5-methyl-1,10-fenanthrolinu.

Výtěžek : 87 % (0,76 M, 10,9 mililitru)

A2c. Postup přípravy



Podle tohoto postupu byl použit roztok $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (v množství 3,24 gramu, což je 6,33 mmolu) v 50 mililitrech diethyletheru, přičemž tento roztok byl zpracován čerstvě připraveným $\text{MgBrC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$ (10,4 mililitru, ve formě 0,76 M roztoku, což je 8,13 mmolu) při teplotě místnosti. Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu 3 hodin, načež byla zpracována a produkt byl oddělen stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 3A1c).
Výtěžek : 6,84 gramu (84 %).

A2d. Postup přípravy dimethylanilinium-4-((4'-hydroxy-fenyl)fenyl)-tris(pentafluorfenyl)boritanu, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})^-$.

Tento postup byl prováděn v podstatě stejným způsobem jako postup podle příkladu 1A1d).

Výtěžek : 84 %.

A3a. Postup přípravy 2-brom-6-trimethylsiloxynaftalenu

Podle tohoto postupu byla použita suspenze obsahující 10,0 gramů 2-brom-6-naftolu ve 30 mililitrech $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$, přičemž tato suspenze byla promíchávána pod atmosférou

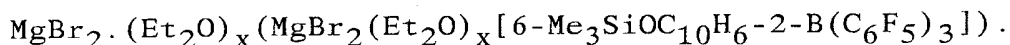
argonu po dobu 2 hodin. Po uplynutí tohoto intervalu byly výsledný podíl pevných látek rozpuštěn ve 20 mililitrech pentanu a potom byl tento podíl eluován přes vrstvu (5 centimetrů) oxidu křemičitého. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt, 2-brom-6-trimethylsiloxynaftalen ve formě bílé krystalické pevné látky.

Výtěžek : 11,5 gramu

^1H NMR (CDCl_3):

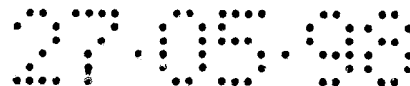
-0,40(s, 9H, SiMe_3), 6,4-7,3 (m, 6H, aromatický H) ppm.

A3b. Příprava 6-(trimethylsiloxy-2-naftyl)tris(pentafluor-fenyl)boritanu



Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 0,7 gramu hořčíkového prášku v 10 mililitrech THF, která byla aktivována přidavkem 0,1 mililitru $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ a potom byla tato suspenze zahřívána při mírném zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem. Potom byl přidán roztok 5,0 gramů 2-brom-6-trimethylsiloxynaftalenu v 5 mililitrech THF, což bylo provedeno během intervalu 30 minut. Po tomto intervalu byl 0,5 mililitrový alikvotní podíl tohoto ochlazeného roztoku titrován isopropylalkoholem. Zbývající podíl 13,9 mililitru 0,758 M Grignardova roztoku byl přidán do suspenze obsahující 5,39 gramu $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ve 30 mililitrech diethyletheru Et_2O . Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu 20 hodin, přičemž během tohoto intervalu se vytvořila bílá sraženina. Tento podíl pevných látek byl potom odstraněn filtrací, promyt diethyletherem Et_2O a pentanem a potom byl usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : 6,81 gramu $\text{MgBr}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_x [6\text{-Me}_3\text{SiOC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.



^1H NMR (THF- d_8):

0,28 (s, 9H, SiMe₃), 6,8-7,7 (m, 6H, aromatický H) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8):

-123,0 (d, $J_{\text{F-F}} = 19,5\text{Hz}$, *ortho* F), -159,4 (m, *meta* F),

-161,9 (t, $J_{\text{F-F}} = 23\text{Hz}$, *para* F)

A3c. Postup přípravy (6-hydroxy-2-naftyl)tris(pentafluor-fenyl)boritanu $\text{PhMe}_2\text{NH}^+[\text{6-HOC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.

Podle tohoto postupu bylo použito 6,81 gramu $\text{MgBr}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_x[\text{6-Me}_3\text{SiOC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, který byl připraven výše uvedeným způsobem, a tato látka byla suspendována v destilované vodě společně s přebytkem PhMe_2NHCl po dobu 4 hodin. Tento vodný roztok byl potom dekantován a podíl pevných látek byl promyt několika podíly destilované vody. Tyto výsledné pevné látky byly rozpuštěny v 10 mililitrech methanolu. Tento methanol byl potom v následné fázi odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt, $\text{PhMe}_2\text{NH}[\text{6-HOC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, ve formě bílé krystalické pevné látky.

Výtěžek : 4,34 gramu.

^1H NMR (THF- d_8):

3,02 (6H, NMe₂), 6,6-7,5 (11H, aromatický H) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8):

-123,1 (d, $J_{\text{F-F}} = 20,6\text{Hz}$, *ortho* F), -159,4 (m, *meta* F),

-161,8 (t, $J_{\text{F-F}} = 23\text{Hz}$, *para* F).

B. Postup přípravy oxidu křemičitého (silika) modifikovaného fenylsilanem ($\text{PhH}_2\text{Si-O-silika}$).

Podle tohoto postupu byla pentanová suspenze (150 mililitrů) obsahující 10 gramů oxidu křemičitého DavisonTM 948 (800 °C) (produkt dostupný od firmy Davison division,

Grace Chemical Co.) zpracovávána fenylsilanem (PhSiH_3) (použito 2,7 gramu, což je 0,025 molu) a triethylaminem NEt_3 (v množství 2,53 gramu, což je 0,025 molu), který byl přidán stříkačkou a pod atmosférou argonu při teplotě 23 °C.

Z tohoto roztoku se intenzivně uvolňoval vodík. Tato výsledná reakční směs byla potom promíchávána po dobu 12 hodin. Získaný oxid křemičitý modifikovaný fenylsilanem byl oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl promyt pentanem (5 podílů po 5 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : 10,43 gramu.

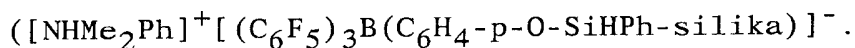
DRIFTS IR (Fourierova transformační infračervené spektroskopie):

n (Si-H) 2178 cm^{-1} (vs).

^{29}Si CPMAS: δ -23 ppm.

Obsah hydroxylových skupin na takto funkcionalizovaném oxidu křemičitém nebyl zjistitelný ($< 0,1$ mmolu/gram).

C. Postup přípravy naneseného aniliniumboritanu



Podle tohoto provedení byla etherová (30 mililitrů) suspenze obsahující oxid křemičitý modifikovaný fenylsilanem (v množství 3,00 gramy zpracována 100 mililitry etherového roztoku $([\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-)$ (použito 1,05 gramu, což je 1,44 mmolu) zpracovávána při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Z tohoto roztoku se vyvíjel plyný vodík po dobu 10 minut. Tento roztok byl potom promícháván po dobu 15 hodin a takto získaná bílá pevná látka byla zfiltrována, promyta etherem (5 podílů po 20 mililitrech) a pentanem (3 podíly po 20 mililitrech) a potom usušena za sníženého tlaku.

Výtěžek : 3,71 gramu.

27.05.99

DRIFTS IR: n (Si-H) 2190 cm^{-1} (m);
n (N-H) 3239 cm^{-1} (s).
 ^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-Osilika (s, -41 ppm).
 ^{13}C CPMAS: NHMe_2Ph (s, 48,5 ppm).

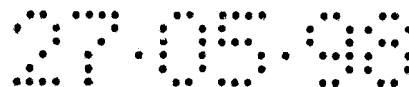
D. Polymerace v suspenzi ve vsázkovém reaktoru.

Při tomto postupu bylo použito dvoulitrového autoklávového reaktoru, který byl před samotným použitím evakuován při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu přes noc. Heptanová (300 mililitrů) suspenze anilinium(4-hydroxyfenyl)tris-(pentafluorfenyl)boritanu naneseného na oxidu křemičitém funkcionalizovaném fenylsilanem, $([\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiHPh-Osilika})]^-)$ (v množství 200 miligramů), byla zpracována (t-butylamido)dimethyl-(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)-silantitaniumdimethylem (10 miligramů, což je 31 mmolů). Tato katalytická směs byla potom převedena za použití vakua do předem přehřátého reaktoru. Potom byl rychle přiveden ethylen při tlaku 1,4 MPa (200 psig) a reakční teplota byla udržována na $75\text{ }^\circ\text{C}$ za pomoci recirkulující vodní lázně. Ethylen byl přiváděn podle potřeby, přičemž jeho množství bylo regulováno hmotovým průtokoměrem. Výtěžek polyethylenu byl po 10 minutách reakce 7,14 gramu. $M_w = 745\ 600$. Poměr M_w/M_n byl 2 465.

P ř í k l a d 2

A. Použita byla aktivační látka 1A1d.

B. Postup přípravy difenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (silika), $(\text{Ph}_2\text{HSi-O-silika})$



Podle tohoto postupu byla pentanová suspenze (200 mililitrů) obsahující 20 gramů oxidu křemičitého DavisonTM 948 (800 °C) zpracovávána Ph₂SiH₂ (použito 8,67 gramu, což je 0,050 molu) a triethylaminem NEt₃ (v množství 5,08 gramu, což je 0,050 molu), který byl přidán stříkačkou a pod atmosférou argonu při teplotě místnosti. Z tohoto roztoku se intenzivně uvolňoval vodík. Tato výsledná reakční směs byla potom promíchávána po dobu 12 hodin. Získaný oxid křemičitý modifikovaný difenylsilanem byl oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl promyt pentanem (5 podílů po 10 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

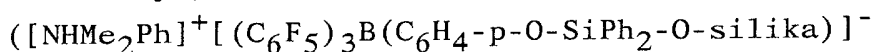
Výtěžek : 20,87 gramu.

DRIFTS IR (Fourierova transformační infračervené spektroskopie):

ν (Si-H) 2169 cm⁻¹ (m).

Obsah hydroxylových skupin na takto funkcionalizovaném oxidu křemičitém nebyl zjistitelný (< 0,1 mmolu/gram).

C. Postup přípravy difenylsilanem funkcionalizovaného oxidu křemičitého s naneseným anilinium(4-fenyl)tris-(pentafluorfenyl)boritanem



Podle tohoto provedení byla diethyletherová (30 mililitrů) suspenze obsahující oxid křemičitý modifikovaný difenylsilanem (v množství 3,00 gramy) zpracována 100 diethyletherovým roztokem ([NHMe₂Ph]⁺[(C₆F₅)₃B(C₆H₄-p-OH)]⁻) (použit 1,00 gram, což je 1,38 mmolu) zpracovávána při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Tento roztok byl potom promícháván po dobu 15 hodin a takto získaná bílá pevná látka byla zfiltrována, promyta etherem (5 podílů po 20 mililitrech) a pentanem (3 podíly po 20 mililitrech) a potom usušena za sníženého tlaku.

27.05.90

Výtěžek : 3,11 gramu.

D1. Polymerace v suspenzi ve vsázkovém reaktoru

Při provádění tohoto postupu byl použit Hoppesův autokláv o objemu 4,54 litru (1 galon) od firmy Autoclave Engineers Inc., do kterého bylo přidáno 1850 gramů bezvodého hexanu. Parní prostor tohoto reaktoru byl potom vypláchnut dvakrát plynovou směsí obsahující 5 molových procent vodíku v ethylenu, přičemž mezi oběma promytími byl reaktor odventilován. Potom byla teplota tohoto reaktoru upravena na 80 °C, načež byl reaktor odventilován na tlak par 190 kPa (13 psig). Potom byla přidána směs vodíku a ethylenu ke zvýšení tlaku v tomto reaktoru na 470 kPa (53 psig). V dalším postupu byl potom podle potřeby přiváděn pomocí nastřikovacího regulátoru ethylen, jehož tlak byl upraven na 1,3 MPa (180 psig). Katalytická suspenze byla připravena smícháním 0,07 gramu aniliniumboritanu naneseného na difenylsilanem modifikovaném oxidu křemičitém, $[\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiPh}_2\text{-Osilika})]^-$, 20 mililitrů směsi alkanů jako rozpouštědla (Isopar ETM, produkt k dispozici od firmy Exxon Chemicals Inc.), a 0,21 mililitru (což je 0,071 M, neboli 15 mmolů) roztoku (t-butyl)amido-dimethyl(tetramethyl-*h*⁵-cyklopentadienyl)silantitanium-dimethylu a promícháním této směsi po dobu 15 minut. Tato katalytická suspenze byla potom nastřikována do reaktoru za pomoci korozivzdorného ocelového natlakovaného válce. Po 60 minutách byl vzorek polymeru odtážen z reaktoru, tento vzorek byl zfiltrován a získaný prášek byl umístěn na sušící plato ve vakuové peci o teplotě 80 °C po dobu přibližně 30 minut. Tímto způsobem byla získána 20,4 gramu polyethylenu (29 800 gramů PE/g titanu).

D2. Polymerace v roztoku ve vsázkovém reaktoru.

Podle tohoto provedení byl použit promíchávaný autoklávový reaktor o objemu 4,54 litru (1 galon), do kterého bylo přidáno 1445 gramů rozpouštědla Isopar ETM a 126 gramů 1-oktenu, přičemž obsah reaktoru byl zahřát na 130 °C. Do tohoto reaktoru byl potom přiveden vodík, který byl natlakován na 360 kPa (37 psig), načež následovalo přivedení ethylenu dostačujícího k dosažení celkového tlaku 3,1 MPa (450 psig). Katalyzátor byl připraven smícháním 0,15 gramu aniliniumboritanu naneseného na difenylsilanem modifikovaném oxidu křemičitém, $[\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiPh}_2\text{-O-silika})]^-$, 20 mililitrů směsi alkanů jako rozpouštědla (Isopar ETM) a 0,42 mililitru roztoku (t-butyl)amidodimethyl(tetramethyl-*h*⁵-cyklopentadienyl)silantitaniumdiemthylu (použito 0,0717 M, 30 mmolů), což bylo prováděno po dobu 15 minut. Tato katalytická suspenze byla nastříknuta do reaktoru a teplota tohoto reaktoru a tlak byly udržovány kontinuálním přiváděním ethylenu během této polymerace a v případě potřeby chlazením. Po 10 minutách byl obsah reaktoru převeden do polymerního kotlíku vyčištěném dusíkem, který obsahoval 0,2 gramu antioxidační látky (Irganox 1010, od firmy Ciba Geigy Co.). Tento vzorek byl potom sušen po dobu 15 hodin ve vakuové peci, přičemž tímto shora uvedeným způsobem bylo získáno 93,4 gramu kopolymeru (65 000 gramů PE/gram titanu).

P ř í k l a d 3

B1. Postup přípravy oxidu křemičitého (silika) modifikovaného fenylsilanem, $\text{PhH}_2\text{Si-Osilika}$.

Různé druhy oxidu křemičitého (silika) se zbytkovým



obsahem hydroxylových skupin 0,5 mmolu/gram byly podle tohoto provedení získány kalcinací různých druhů oxidu křemičitého při teplotě 800 °C (Davison 948, Davison 952 a SylopolTM-2212, produkty dostupné od firmy Grace Davison Corporation). V postupu podle tohoto provedení bylo použito 20,0 gramů kalcinovaného oxidu křemičitého, který byl suspendován v pentanu (150 mililitrů) a tento podíl byl potom zpracován PhSiH₃ (6 mililitrů; což je 0,048 molu) a potom bylo přidáno triethylaluminium (6 mililitrů, což je 0,043 molu), přičemž tento přídavek byl proveden dávkovací jehlou pod atmosférou argonu při teplotě místnosti. Z tohoto roztoku se intenzivně uvolňoval plynný vodík. Takto získaná výsledná reakční směs byla promíchávána v protřepávacím zařízení po dobu 12 hodin. Oxid křemičitý modifikovaný fenylsilanem byl oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl tento podíl promyt pentanem (pět podílů po 20 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : přibližně 21,0 gramů.

DRIFTS IR: ν (Si-H) 2178 cm⁻¹(vs).

²⁹Si CPMAS: δ -23 ppm).

Obsah hydroxylových skupin na takto funkcionalizovaném oxidu křemičitém nebyl zjistitelný (< 0,1 mmolu/gram).

B2. Postup přípravy oxidu křemičitého (silika) modifikovaného dimethylsilanem, Me₂HSi-Osilika.

Podle tohoto postupu byla pentanová suspenze (200 mililitrů) oxidu křemičitého (produkt Grace Davison 948; 800 °C; 0,5 mmolu -OH/gram) (použito 30,0 gramů) zpracovávána (Me₂HSi)₂NH (v množství 3,0 gramy; což je 22,5 mmolu). Takto získaná výsledná reakční směs byla potom promíchávána v protřepávacím zařízení po dobu 12 hodin. Takto získaný oxid křemičitý modifikovaný dimethylsilanem

byl potom oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl promyt pentanem (pět podílů po 20 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : 30,95 gramu.

DRIFTS IR: ν (Si-H) 2158 cm^{-1} (s).

^{29}Si CPMAS: δ -1,3 ppm.

B3. Postup přípravy oxidu křemičitého modifikovaného diethylsilanem, $\text{Et}_2\text{HSi-Osilika}$

Podle tohoto postupu byla toluenová suspenze (50 mililitrů) oxidu křemičitého (produkt Grace Davison 948; $800 \text{ }^\circ\text{C}$; 0,5 mmolu -OH/gram) (použito 2,5 gramu) zpracovávána $\text{Et}_2\text{H}_2\text{Si}$ (v množství 0,9 gramu; 97 procent; což je 10,2 mmolu) a NEt_3 (použito 1,05 mililitru, což je 7,5 mmolu). Takto získaná výsledná reakční směs byla potom zahřívána při teplotě varu za použití zpětného chladiče po dobu 12 hodin. Potom byl výsledný roztok ochlazen na teplotu $25 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž takto získaný oxid křemičitý modifikovaný diethylsilanem byl potom oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl promyt pentanem (pět podílů po 20 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : 2,7 gramu.

DRIFTS IR: ν (Si-H) 2141 cm^{-1} (s).

^{29}Si CPMAS: δ +5 ppm.

B4. Postup přípravy oxidu křemičitého (silika) modifikovaného fenylmethylsilanem, PhMeHSi-Osilika .

Podle tohoto postupu byla heptanová suspenze (350 mililitrů) oxidu křemičitého (produkt Grace Davison 948; $800 \text{ }^\circ\text{C}$; 0,5 mmolu -OH/gram) (použito 30,0 gramů) zpracovávána PhMeH_2Si (v množství 9,15 gramu; 97 procent;

27.05.98

což je 72,8 mmolu) a NEt_3 (použito 10,5 mililitru, což je 75 mmolů). Takto získaná výsledná reakční směs byla potom zahřívána při teplotě varu pod zpětným chladičem a za použití horního míchadla po dobu 12 hodin. Potom byl výsledný roztok ochlazen na teplotu 25 °C, přičemž takto získaný oxid křemičitý modifikovaný fenylmethyllsilanem byl potom oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl promyt pentanem (pět podílů po 30 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : 31,73 gramu.

DRIFTS IR: ν (Si-H) 2160 cm^{-1} (s).

^{29}Si CPMAS: δ -6 ppm.

B5. Postup přípravy oxidu křemičitého (silika) modifikovaného difenylsilanem, $\text{Ph}_2\text{HSi-Osilika}$.

Podle tohoto postupu byla pentanová suspenze (150 mililitrů) oxidu křemičitého (produkt Grace Davison 948; 800 °C; 0,5 mmolu -OH/gram) (použito 20,0 gramů) zpracovávána Ph_2SiH_2 (v množství 9 mililitrů; 98 procent; což je 44,7 mmolu) a NEt_3 (použito 6,2 mililitru, což je 44,6 mmolů), přičemž dávkování tohoto difenylsilanu bylo provedeno dávkovací jehlou pod atmosférou argonu při teplotě místnosti. Takto získaná výsledná reakční směs byla potom promíchávána v míchacím zařízení po dobu 12 hodin. Potom byl takto získaný oxid křemičitý modifikovaný difenylsilanem oddělen na fritě pod atmosférou argonu, načež byl promyt pentanem (pět podílů po 30 mililitrech) a usušen za sníženého tlaku.

Výtěžek : 21,6 gramu.

DRIFTS IR: ν (Si-H) 2169 cm^{-1} (s).

C1. Postup přípravy oxidu křemičitého s naneseným

aniliniumboritanem, w/fenylsilanové funkcionalizační činidlo, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiHPh-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (100 mililitrů) suspenze fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tento produkt byl připraven postupem 3B1) (v množství 10,00 gramů) zpracovávána etherovým (100 mililitrů) roztokem dimethylanilinium(4-hydroxyfenyl)tris(pentafluorfenyl)-boritanu $[\text{PhMe}_2\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]$ (tento produkt byl získán postupem podle příkladu 1A1 (stupně a-d)) (použito 2,94 gramu, což je 4,03 mmolu), což bylo prováděno při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl promícháván v sušícím boxu po dobu 1,5 dne a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (pět podílů po 20 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 20 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku. Výtěžek : 11,99 gramu.

DRIFTS IR: ν (Si-H) 2190 cm^{-1} (m); ν (N-H) 3239 cm^{-1} (w).

^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-Osilika (s, -41 ppm).

^{13}C CPMAS: NHMe_2Ph (s, 48,5 ppm).

ICP obsah boru : 0,231 %.

C2. Postup přípravy oxidu křemičitého s naneseným aniliniumboritanem, w/dimethylsilanové funkcionalizační činidlo, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiMe}_2\text{-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (100 mililitrů) suspenze dimethylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tento produkt byl připraven postupem 3B2) (v množství 10,00 gramů) byla zpracovávána etherovým (100 mililitrů) roztokem $[\text{PhMe}_2\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]$ (použito 2,90 gramu, což je 4,02 mmolu), což bylo prováděno při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl

27.05.90

promícháván v sušícím boxu po dobu 2,5 dne a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (pět podílů po 20 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 20 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku.

Výtěžek : 12,21 gramu.

ν (N-H) 3240 cm^{-1} (w).

^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-Osilika (s, -7,7ppm).

C3. Postup přípravy oxidu křemičitého s naneseným aniliniumboritanem, w/diethylsilanové funkcionalizační činidlo, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiEt}_2\text{-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (100 mililitrů) suspenze diethylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tento produkt byl připraven postupem 3B3) (v množství 10,00 gramů) byla zpracovávána etherovým (100 mililitrů) roztokem $[\text{PhMe}_2\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]$ (použito 2,90 gramu, což je 4,02 mmolu), což bylo prováděno při teplotě 25 °C a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl promícháván v sušícím boxu po dobu 2,5 dne a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (pět podílů po 20 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 20 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku.

C4. Postup přípravy oxidu křemičitého s naneseným aniliniumboritanem, w/fenylmethylsilanové funkcionalizační činidlo, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiMePh-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (100 mililitrů) suspenze fenylmethylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tento produkt byl připraven postupem 3B4) (v množství 10,00 gramů) zpracovávána etherovým (100 mililitrů) roztokem

27.05.90

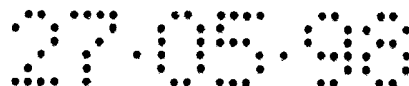
$[\text{PhMe}_2\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]$ (použito 2,90 gramu, což je 4,02 mmolu), což bylo prováděno při teplotě 25 °C a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl promícháván v sušícím boxu po dobu 2,5 dne a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (pět podílů po 20 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 20 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku.

C5. Postup přípravy oxidu křemičitého s naneseným anilinium(4-hydroxyfenyl)tris(pentafluorfenyl)-boritanem, w/difenylsilanové funkcionalizační činidlo, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiPh}_2\text{-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (100 mililitrů) suspenze difenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tento produkt byl připraven postupem 3B5) (v množství 10,00 gramů) zpracovávána etherovým (100 mililitrů) roztokem $[\text{PhMe}_2\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]$ (použito 2,90 gramu, což je 4,02 mmolu), což bylo prováděno při teplotě 25 °C a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl promícháván v sušícím boxu po dobu 2,5 dne a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (pět podílů po 20 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 20 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku.

C6. Postup přípravy oxidu křemičitého s naneseným anilinium(4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)tris(pentafluorfenyl)boritanem, w/fenylsilanové funkcionalizační činidlo, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiHPh-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (80 mililitrů) suspenze fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tento produkt byl připraven postupem 1A2 (a-d)) (v množství



4,00 gramy) zpracovávána dimethylanilinium(4-(4'-hydroxyfenyl)-fenyl)tris(pentafluorfenyl)boritanem, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$, (tento produkt byl připraven postupem 1A2 (a-d)) (použito 1,20 gramu, což je 1,49 mmolu), což bylo prováděno při teplotě 25 °C a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl promícháván v sušícím boxu po dobu 2 dnů a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (pět podílů po 20 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 20 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku.

Výtěžek : 5,04 gramu.

DRIFTS IR: v (Si-H) 2191 cm^{-1} (m); v (N-H) 3244 cm^{-1} (w).

^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-Osilika (s, -41 ppm).

^{13}C CPMAS: NHMe_2Ph (s, 47,7 ppm).

ICP obsah boru : 0,225 procenta.

C7. Postup přípravy dimethylsilanem funkcionalizovaného oxidu křemičitého s naneseným dimethylanilinium(4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)tris(pentafluorfenyl)boritanem, $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiMe}_2\text{-Osilika})]^-$

Podle tohoto postupu byla etherová (60 mililitrů) suspenze dimethylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (v množství 1,00 gram) zpracovávána $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ (použito 0,39 gramu, což je 0,49 mmolu), což bylo prováděno při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Takto získaný výsledný roztok byl promícháván v sušícím boxu po dobu 2 dnů a výsledná pevná bílá látka byla potom odfiltrována, promyta etherem (tři podíly po 10 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 10 mililitrech) a usušena za sníženého tlaku.

Výtěžek : 1,20 gramu.

DRIFTS IR: v (N-H) 3142 cm^{-1} (w).

^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-Osilika (s, -7,6ppm).

ICP obsah boru : 0,232 procenta.

D. Polymerace v suspenzi ve vsázkovém reaktoru.

Při provádění tohoto postupu byl použit dvoulitrový autoklávový reaktor, který byl před samotným použitím evakuován při teplotě 70 °C po dobu 90 minut. Heptan (550 mililitrů) obsahující 13 μmol triisobutylaluminia (0,013 mililitru, 1,0 M roztok v toluenu) byl rozdělen na dva přibližně ekvivalentní podíly a tyto podíly byly umístěny do dvou vysokotlakých zásobníků o objemu 600 mililitrů. V jednom zásobníku probíhalo zpracovávání za použití 35 mililitrů 1-hexenu. Ve druhém zásobníku probíhalo zpracovávání za použití 0,2 mililitru toluenového roztoku bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdichloridu $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, (použito 0,2 miligramu, což je 0,494 μmol) a aktivovaného nosičového materiálu 3C1 (12 miligramů, 2,4 μmol na bázi boru). Roztok obsahující hexen byl potom převeden do předem předehřátého reaktoru, načež následoval přídavek katalytické směsi. Potom byl rychle dodán ethylen o tlaku 860 kPa (125 psig) a tento reaktor byl udržován při teplotě 70 °C prostřednictvím recirkulace vodní lázně. Ethylen byl přiváděn podle potřeby pomocí hmotového průtokoměru. Reakce potom probíhala za uvedených reakčních podmínek po dobu jedné hodiny. Výtěžek polymeru byl 97 gramů, dosažená produktivita odpovídala výsledku $2,15 \times 10^6$ (gramů polymeru/gram zirkonia za hodinu) a katalytická aktivita byla 7950 (gramů polymeru/gram katalyzátoru).

D2-6. Další vsázkové polymerace prováděné v suspenzi.

Podle těchto postupů byly prováděny v podstatě stejné

polymerační postupy za reakčních podmínek uvedených v příkladu 3D1, přičemž bylo použito jiných množství bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdichloridu, triisobutylhliníku (TIBAL) a hexenu a rovněž různých typů a množství aktivovaných nosičových materiálů. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

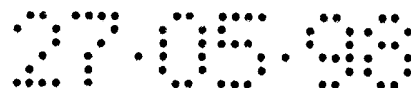
T A B U L K A 1

Postup	Komplex mg (μmol)	Aktivovaný nosičový materiál	TIBAL μmol
3D2	0,2 (0,5)	3C2	12
3D3	0,2 (0,5)	3C2	13
3D4	0,4 (1,0)	3C6	20
3D5	1,0 (2,5)	3C7	30
3D6	0,2 (0,5)	3C6	13

Postup	Hexen (ml)	Výtěžek (g)	Produktivita ¹ ($\times 10^6$)	Aktivita ²
3D2	35	41	0,9	3360
3D3	35	40	0,9	3570
3D4	40	137	1,5	6720
3D5	20	87	0,4	2810
3D6	70	73	1,6	5530

¹ Produktivita : gramy polymeru/gram Zr-hodinu

² Aktivita : gramy polymeru/gram katalyzátoru-hodinu

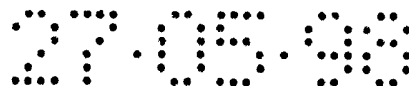


D7. Postup homopolymerizace ethylenu.

(a) Při provádění tohoto postupu byl použit dvoulitrový autoklávový reaktor, který byl před samotným použitím evakuován při teplotě 70 °C po dobu 90 minut. Heptan (350 mililitrů) obsahující 25 μmolů triisobutylaluminia (0,025 mililitru, 1,0 M roztok v toluenu) a 1,0 mililitr roztoku bis(cyklopentadienyl)-zirkoniumdimethyl Cp_2ZrMe_2 (použito 0,9 miligramu, což je 3,7 μmolu) v toluenu a aktivovaný nosičový materiál 3C6 (použito 30 miligramů, což odpovídá 5,0 μmolů vztaženo na bór) bylo potom převedeno do tohoto přehřátého reaktoru. Potom byl rychle dodán ethylen o tlaku 1200 kPa (180 psig) a tento reaktor byl udržován při teplotě 80 °C prostřednictvím recirkulace vodní lázně. Ethylen byl přiváděn podle potřeby pomocí hmotového průtokoměru. Reakce potom probíhala za uvedených reakčních podmínek po dobu jedné hodiny. Výtěžek polymeru byl 160 gramů, $M_w = 155\ 000$, $M_w/M_n = 2,05$. Hodnota T_m (DSC) byla 138 °C.

(b) Podle tohoto provedení byly použity v podstatě stejné reakční podmínky jako v případě (3D3a) s tím rozdílem, že množství triisobutylaluminia bylo 50 μmolů, sloučeninou přechodného kovu byl biscyklopentadienyl-zirkoniumdichlorid (použity 2 miligramy, což je 6,8 μmolu), aktivovaným nosičovým materiálem byl 3C6 (60 miligramů, 12 μmolů, vztaženo na bór) a teplota byla udržována na 75 °C. Výtěžek polymeru byl 139 gramů, $M_w = 144\ 000$, $M_w/M_n = 2,41$. Hodnota T_m (DSC) byla 135 °C.

(c) Podle tohoto provedení byly použity v podstatě stejné reakční podmínky jako v případě (3D23) s tím



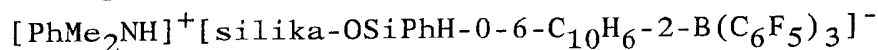
rozdílem, že množství triisobutylaluminia bylo 100 μmol , sloučeninou přechodného kovu byl (t-butylamido)dimethyl-tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichlorid (použito 10 miligramů, což je 27,2 μmol), aktivovaným nosičovým materiálem byl 3Cl (200 miligramů, 40 μmol , vztaženo na bór) a tlak ethylenu byl udržován na 1400 kPa (200 psi). Výtěžek polymeru byl 94,2 gramů, $M_w = 961\ 000$, $M_w/M_n = 2,00$. Hodnota T_m (DSC) byla 135 °C.

(d) Podle tohoto provedení byly použity v podstatě stejné reakční podmínky jako v případě (3D3a) s tím rozdílem, že množství triisobutylaluminia bylo 50 μmol , sloučeninou přechodného kovu byl bisindenylzirkoniumdichlorid (použity 2 miligramy, což je 4,8 μmol) a aktivovaným nosičovým materiálem byl 3Cl (80 miligramů, 13 μmol , vztaženo na bór). Výtěžek polymeru byl 140 gramů.

P ř í k l a d 4

C.

Postup přípravy fenylsilanem funkcionalizovaného oxidu křemičitého s naneseným anilinium(6-hydroxy-2-naftyl)-tris(pentafluorfenyl)boritanem,



Podle tohoto postupu byla použita směs obsahující 1,67 gramu $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{6-HOC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (tato látka byla připravena postupem podle příkladu 1A3) a 5,0 gramů fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (tato látka byla připravena postupem podle příkladu 1B), přičemž tato směs byla zahřívána při mírném zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem a mechanicky promíchávána po dobu 24 hodin. Podíl pevných látek byl potom oddělen filtrací,



promyt diethyletherem Et_2O a pentanem a potom usušen za sníženého tlaku.

CP-MAS ^{29}Si NMR: -43ppm.

D. Polymerace v suspenzi ve vsázkovém reaktoru.

D1.

Při provádění tohoto postupu byl použit dvoulitrový autoklávový reaktor, který byl před samotným použitím evakuován při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$. Do takto přehřátého reaktoru byla potom přivedena heptanová (550 mililitrů) suspenze obsahující fenylsilanem modifikovaný oxid křemičitý s naneseným dimethylanilinium(6-hydroxy-2-naftyl)tris(pentafluorfenyl)boritanem $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{silika-OSiPhH-OC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (v množství 0,100 gramu), (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdimethyl (použito 5 miligramů) a 0,1 mililitru 25 procentního roztoku Et_3Al v heptanu. Potom byl rychle dodán ethylen o tlaku 1200 kPa (180 psi) a tento reaktor byl udržován při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ prostřednictvím recirkulace vodní lázně. Ethylen byl přiváděn podle potřeby pomocí hmotového průtokoměru. Po 60-ti minutách byl výtěžek polyethylenu 50 gramů.

D2.

Podle tohoto provedení bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 4D1 s výjimkou následujících rozdílů : použito bylo 0,05 gramu $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{silika-OSiPhH-OC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, 0,05 mililitru roztoku Et_3Al , 1,5 miligramu Cp_2ZrMe_2 a vodík byl přiváděn při tlaku 20 kPa (3 psi). Po 60 minutách byl výtěžek polyethylenu 144 gramů.

D3-22.

Při provádění tohoto postupu byly v podstatě použity stejné reakční podmínky jako při předchozím postupu, přičemž bylo použito komplexů přechodných kovů, aktivovaných nosičových materiálů a dalších reakčních podmínek, které jsou uvedeny v následující tabulce č. 2. Získané výsledky jsou uvedeny v této tabulce. Molekulová hmotnost byla určena metodou gelové permeační chromatografie (GPC).

T A B U L K A 2

Pokus	Nosičový materiál	Komplex (μmol)	Skav. (mmol)	C_8H_1 6 (ml)
4D3	4C	TM^2 (30)	TEA^3 (1,5)	0
4D4	"	TP^4 (30)	TEA (1,5)	"
4D5	"	"	TEA (0,75)	"
4D6	"	"	TEA (0,38)	"
4D7	"	"	TEA (0,05)	"
4D8	"	"	TEA (1,5)	"
4D9	"	"	MAO^5 (0,05)	"
4D10	"	"	TEA (1,5)	"
4D11	"	"	TEA (1,5)	"
4D12	"	"	TEA (1,5)	"
4D13	"	"	TEA (1,5)	"
4D14	"	TP (54)	TEA (1,5)	"
4D15	"	TP (45)	TEA (1,5)	50
4D16	"	TP (45)	TEA (1,5)	25
4D17	"	TP (90)	TEA (1,5)	50
4D18	"	TP (90)	TEA (1,5)	35
4D19	"	ZC^6 (68)	TBAL^7 (0,7)	
4D20	"	RI^8 (5)	TBAL (0,2)	
4D21	3C6	ZB^9 (10)	TBAL (0,2)	0
4D22	4C	"	TBAL (0,2)	30

T A B U L K A 2 (pokračování)

Pokus	Vodík (kPa)	Doba (minuty)	Výtěžek (g)	Mw $\times 10^{-6}$	Mw/Mn
4D3	14	60	48	-	-
4D4	"	"	74	1,13	6,1
4D5	"	"	62	1,08	4,9
4D6	"	"	46	1,03	4,9
4D7	"	"	9	-	-
4D8	"	"	61	-	-
4D9	"	"	4	-	-
4D10	35	"	52	0,73	5,8
4D11	60	"	52	0,79	4,9
4D12	280	"	39	0,40	13,5
4D13	"	"	26	-	-
4D14	14	42	214	-	-
4D15	28	60	98	0,60	7,3
4D16	34	"	125	0,80	6,2
4D17	70	"	62	0,40	14,2
4D18	"	"	240	0,75	8,6
4D19	140	"	106	0,04	2,0
4D20	"	30	169	-	-
4D21	"	"	4	-	-
4D22	"	"	142	-	-



Poznámky :

- 1 1-okten
- 2 (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)-
silantitaniumdimethyl
- 3 triethylaluminium
- 4 (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)-
silantitanium (II) 1,3-pentadien
- 5 triisobutylalumiem modifikovaný methylaluminoxan
- 6 biscyklopentadienylzirkoniumdichlorid
- 7 triisobutylaluminium
- 8 rac-bis(indenyl)zirkonium (II) 1,4-difenylbutadien
(připravený redukováním odpovídajícího dichloridu
v přítomnosti 1,4-difenyl-1,3-butadienu)
- 9 bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid

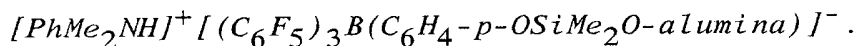
P ř í k l a d 5

Postup přípravy dimethylsilanem modifikované aluminy (oxid hlinitý)

Podle tohoto postupu bylo použito 5,0 gramů oxidu hlinitého (aluminy) PuralTM 200 (produkt od firmy Condea Chemie AG; tato látka byla kalcinována při teplotě 600 °C za použití vakua), přičemž tento oxid hlinitý byl suspendován ve 25 mililitrech pentanu a potom bylo přidáno 4,5 mililitru (což je 5 mmolů/gram) $HMe_2SiNHSiMe_2H$. Tato reakční směs byla potom protřepávána po dobu 15 hodin. Podíl pevných látek byl potom oddělen na filtrační děličce s fritou, dále byl promyt pentanem a usušen za sníženého tlaku.

DRIFTS IR : 2958 , 2904 (C-H), 2102 (br, Si-H) cm^{-1} .

Postup přípravy aktivovaného nosičového materiálu reakcí dimethylsilanem funkcionalizované aluminy s dimethylanilinium 4-(hydroxyfenyl)-tris(pentafluorfenyl)boritanem,



Podle tohoto postupu byl použit 1,0 gram modifikované aluminy (oxid hlinitý), která byla suspendována společně s 0,35 gramu $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ v 10 mililitrech diethyletheru Et_2O po dobu dvanácti hodin. Po tomto časovém intervalu byl podíl pevných látek oddělen filtrací, promyt diethyletherem Et_2O a pentanem a potom byl tento produkt usušen za sníženého tlaku.

DRIFTS IR: 2960, 2908 (C-H), 2131 (Si-H), 1641, 1623, 1591, 1514, 1461, 1261 (odstranění aromatického kruhu) cm^{-1} .

Postup polymerace v suspenzi ve vsázkovém reaktoru.

Při provádění tohoto postupu byl použit dvoulitrový autoklávový reaktor, který byl před samotným použitím evakuován při teplotě 80 °C po dobu přes noc. Do takto předeřátého reaktoru byla potom převedena heptanová (300 mililitrů) suspenze

$\text{PhMe}_2\text{NH}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_2\text{O-alumina})]$ (použito 0,200 gramu), Cp_2ZrMe_2 (10 miligramů) a 0,2 mililitru 25-ti procentního roztoku Et_3Al v heptanu. Potom byl rychle dodán ethylen o tlaku 1200 kPa (180 psig) a tento reaktor byl udržován při teplotě 80 °C prostřednictvím recirkulace vodní lázně. Ethylen byl přiváděn podle potřeby pomocí hmotového průtokoměru.. výtěžek polyethylenu byl po 60 minutách 2,16 gramu.

P ř í k l a d 6

D1-5 Kontinuální postup polymerace v suspenzi.

Podle tohoto provedení byl kontinuálně prováděný

polymerační postup v suspenzi prováděn za použití počítačem řízeného desetilitrového reaktoru k provádění polymerace v suspenzi vybaveného vnějším vodním pláštěm, míchadlem, teploměrem, přikapávací trubicí pro přidávání katalyzátoru, přikapávací trubicí pro přidávání ředidla a hladinovou detektorovou sondou pro kontinuální zjišťování kapacitance. Vyčištěný isopentan, který byl použit jako ředidlo, byl zaváděn do tohoto reaktoru konstantní průtokovou rychlostí 4000 gramů/hodinu, přičemž výsledkem procesu bylo udržování obsahu pevných látek v reaktoru na přibližně 60 procentech hmotnostních. Hladina v reaktoru byla udržována na přibližně 60 procentech objemu reaktoru periodickým odváděním obsahu reaktoru. Tento reaktor byl zahříván na teplotu 55 °C. Při zahájení postupu v tomto reaktoru byl do tohoto reaktoru zaváděn vodík v průtokovém množství 0,15 litru/hodinu, ethylen v průtokovém množství 650 gramů/hodinu a 1-buten v průtokovém množství 75 gramů/hodinu, přičemž počáteční tlak v reaktoru byl nastaven na 1,5 MPa (220 psi). Tato katalytická směs byla připravena zkombinováním 81 miligramů (200 μmolů) (n-BuCp)₂ZrCl₂, 4,90 gramů fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (silika) s naneseným dimethylanilinium-4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)-tris(pentafluorfenyl)boritanem, který byl připraven postupem podle přípravy 3C6, a 2 mmolů triisobutylaluminia (TIBA) v 800 mililitrech hexanu v suchém boxu, přičemž tato směs byla potom umístěna do jednolitrové tlakové nádoby. Obsah byl potom převeden pod atmosférou dusíku do nádoby s promíchávaným katalyzátorem, přičemž tento podíl byl zředěn na 8 litrů isopentanem. Tato katalytická směs byla potom pomalu přidávána do reaktoru z kontinuálně promíchávané zásobní nádoby na katalyzátor. Potom byly postupně po malých přídavicích přiváděny ethylen a 1-buten. Podíl obsahu reaktoru byl potom periodicky odváděn za pomoci

výstupních ventilů do nádoby pro mžikové odpaření, kde bylo odstraněno rozpouštědlo. Potom byly zjištěny a zaznamenány vlastnosti polymeru po odstranění těkavých složek. Tento reaktor pracoval kontinuálním způsobem po dobu 8 hodin. Hodnoty uvedené v následující tabulce č. 3 byly naměřeny se vzorky získanými poté, co byla v reaktoru ustavena znovu rovnováha po změně provozních podmínek.

T A B U L K A 3

Pokus	C ₂ H ₄ (g/hod.)	C ₄ H ₈ (g/hod.)	Kg PE g Ti	Výtěžek (gramy)	I2 (dg/min.)
6D1	650	75	0,36	206	0,06
6D2	850	100	0,51	339	0,6
6D3	850	100	0,51	320	2,22
6D4	1000	138	0,64	414	2,71
6D5	1000	138	0,64		1,46

Pokus	Mw x 10 ⁻⁶	Mw/Mn	Hustota (δ) (g/cm ³)	C ₄ H ₈ (mol.%)	Sypná hustota (δ) (g/cm ³)
6D1			0,9471	< 0,28	
6D2			0,9354	0,57	
6D3	0,101	2,21	0,9321	1,16	0,35
6D4			0,9310	1,52	
6D5	0,125	2,93	0,9316		0,32

D6-14 Kontinuální postup polymerace v suspenzi.

Postup přípravy bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkonium-(1,4-difenylobutadienu).

Podle tohoto postupu byl pod atmosférou dusíku rekrystalovaný bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid (použito 2,02 gramu, což je 4,99 mmolu) suspendován v hexanu společně s 1,4-difenylobutadienem. Potom byl přidán roztok n-BuLi v hexanech (2,5 M roztok, použito 2,05 mililitru, což je 5,13 mmolu), přičemž se okamžitě vytvořilo tmavě červené zbarvení tohoto roztoku. Po promíchání, které bylo prováděno po dobu 30 minut při teplotě místnosti, byla tato reakční směs zahřívána při teplotě varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno ve vakuu, pevný podíl byl opětně rozpuštěn v asi 20 mililitrech horkého hexanu. Tímto způsobem se vytvořily červené krystalky. V dalším postupu bylo přidáno malé množství hexanu a tato reakční nádoba byla potom ochlazena v mrazáku a potom zfiltrována na střední fritě. Červené krystalky byly odděleny filtrací přes oddělovací nálevku se střední fritou, potom byly promyty jednou chladným hexanem a usušeny ve vakuu.
Výtěžek : 2,04 gramu (76,5 %).

Polymerizace

Tento polymerační postup byl prováděn za použití v podstatě stejných reakčních podmínek jako jsou uvedeny v příkladech 6D1-5 s tím rozdílem, že průtokové množství vyčištěného isopentanu bylo nastaveno na konstantní úroveň 2500 gramů/hodinu, teplota v reaktoru byla upravena na 65 °C a počáteční průtokové množství ethylenu a 1-butenu

byly 1000 gramů/hodinu a 50 gramů/hodinu. Počáteční katalytická směs byla připravena zkombinováním 40,5 miligramů (100 μmol) $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, 2,45 gramu fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého s naneseným dimethylanilinium 4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)tris(pentafluorfenyl)boritanem, který byl připraven postupem podle příprava 3C6, a 1 mmolu TIBA ve 400 mililitrech hexanu v sušícím boxu, přičemž tento katalyzátor byl umístěn do jednolitrové tlakové nádoby. Obsah byl potom převeden pod atmosférou dusíku do nádoby s promíchávaným katalyzátorem, přičemž tento podíl byl zředěn na 8 litrů isopentanem. Tato katalytická směs byla potom pomalu přidávána do reaktoru z kontinuálně promíchávané zásobní nádoby na katalyzátor. Průtok ethylenu a 1-butenu byl potom postupně měněn. Stejným způsobem jako je uvedeno výše byla připravena i druhá nádoba s promíchávaným katalyzátorem, přičemž tyto dvě katalytické nádoby byly střídavě zavírány a otvírány každých 3 až 5 hodin během polymerace prováděné po dobu 34 hodin. Během provádění této polymerace byl metallocenový prekurzor přeměněn na bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkonium (II) (1,4-difenylbutadien), $(n\text{-BuCp})_2\text{Zr}(\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{CHPh})$. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 4.

T A B U L K A 4

Pokus	Kataly- zátor	Vodík (g/hod.)	C ₂ H ₄ (g/hod.)	Kg PE g Ti	I2 (dg/min.)
6D6	Zr(IV) ¹	0,15	100	0,61	0,306
6D7	Zr(IV)	0,15	100	0,61	0,325
6D8	Zr(IV)	0,15	100	0,61	1,638
6D9	Zr(IV)	0,15	100	0,61	2,099
6D10	Zr(IV)	0,15	100	0,61	2,408
6D11	Zr(IV)	0,075	172	1,00	5,24
6D12	Zr(II) ²	0,075	172	0,80	4,57
6D13	Zr(II)	0,075	172	0,80	3,085
6D14	Zr ₂ (II)	0,075	250	0,81	2,058

Pokus	Mw x 10 ⁻⁶	Mw/Mn	Hustota (δ) (g/cm ³)	C ₄ H ₈ (mol.%)	Sypná hustota (δ) (g/cm ³)
6D6			0,9389		
6D7			0,9359		
6D8			0,9304		
6D9			0,9285	1,54	0,37
6D10	0,092	2,098	0,9305	1,70	0,37
6D11	0,075	2,1	0,9242	2,79	0,36
6D12	0,076	2,073	0,9230	2,86	0,35
6D13	0,083	2,181	0,9141	4,76	0,35
6D14	0,092	2,197	0,9126	4,82	0,34

Poznámky :

¹ bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid

² bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkonium
(1,4-difenylbutadien)

P ř í k l a d 7

B. Postup přípravy fenylsilanem modifikovaného oxidu
křemičitého (silika) zpracovaného triisobutylalumi-
niem.

B1.

Podle tohoto provedení byl oxid křemičitý (silika)
modifikovaný fenylsilanem připraven v podstatě stejným
způsobem jako je postup popsáný v příkladu 1B s tím
rozdílem, že použitý oxid křemičitý byl SylopolTM 2212
a teplota kalcinace byla 400 °C. Heptanová suspenze (heptan
použit v množství 200 mililitrů) tohoto fenylsilanem
modifikovaného oxidu křemičitého (10 gramů) byla potom
zpracovávána TIBA (20 mililitrů, 1 M roztok v toluenu) při
teplotě místnosti. Takto získaná výsledná reakční směs byla
promíchávána v protřepávacím zařízení po dobu 12 hodin,
načež byla zfiltrována, promyta pentanem (tři podíly po 50
mililitrech) a usušena ve vakuu.

Výtěžek : 11,3 gramu.

DRIFTS IR : v (Si-H) 2170 cm⁻¹ (m).

²⁹Si CPMAS : d-24 ppm.

B2.

Výše uvedený postup byl znovu prováděn za použití
v podstatě stejných reakčních podmínek s tím rozdílem, že
oxid křemičitý, (SylopolTM 2212) byl kalcinován při teplotě
800 °C.

B3.

Výše uvedený postup byl znovu prováděn za použití v podstatě stejných reakčních podmínek s tím rozdílem, že oxid křemičitý, (SylopolTM 2212) byl kalcinován při teplotě 500 °C.

B4.

Výše uvedený postup byl znovu prováděn za použití v podstatě stejných reakčních podmínek s tím rozdílem, že oxid křemičitý, (SylopolTM 2212) byl kalcinován při teplotě 300 °C.

C. Postup přípravy fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (silika) zpracovaného triisobutylalumiem s naneseným N,N-dimethylanilinium (4-(4'-hydroxyfenyl)-fenyl)trispentafluorfenylboritanem,
 $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiPhH-OSi})]^-$

C1.

Podle tohoto postupu byla diethyletherová suspenze (diethylether byl použit v množství 200 mililitrů) fenylsilanového oxidu křemičitého modifikovaného TIBA (viz. postup 7B1) zpracovávána $[\text{PhMe}_2\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ (použito 3,01 gramu, což je 3,75 mmolu), přičemž tento postup byl prováděn při teplotě místnosti a pod atmosférou argonu. Takto získaný roztok byl potom promícháván v sušícím boxu po dobu 2 dní, přičemž výsledná bílá pevná látka byla odfiltrována, promyta etherem (tři podíly po 50 mililitrech) a pentanem (tři podíly po 10 mililitrech) a potom byl tento produkt usušen ve vakuu.

Výtěžek : 11,25 gramu.

ICP obsah boru : 0,244 % hmotnostního.

C2.

Postup podle provedení C1 byl podstatně zkrácen (reakční doba byla 2 až 3 hodiny), přičemž bylo použito horkého toluenu místo diethyletheru.

C3.

Postup podle provedení C1 byl opakován za v podstatě stejných podmínek, přičemž bylo použito fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (silika) podle provedení 7B4 zpracovaného triisobutylalumiem.

D. Homopolymerace ethylenu.

D1.

Podle tohoto provedení byl použit dvoulitrový autoklávový reaktor, který byl před použitím evakuován při teplotě 75 °C po dobu 90 minut. Nanesený katalyzátor s volně poutaným aktivátorem byl připraven kombinováním TIBA (100 mmolů; použito 0,1 mililitru 1,0 M roztoku v toluenu), heptanu (přibližně 500 mililitrů) a bis(n-butyl-cyklopentadienyl)zirkoniumdichloridu (n-BuCp)₂ZrCl₂ (použito 0,1 miligramu, což je 0,247 mmolu), přičemž potom následoval přírůstek fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (silika) zpracovaného TIBA s naneseným aniliniem (4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)-tris(pentafluorfenyl)boritanem viz postup podle provedení 7C1 (použito 7 miligramů, což je 1,58 mmolu). Tato katalytická směs byla potom přemístěna do předem přehřátého reaktoru za pomoci vakuového potrubí. Potom byl rychle přiveden ethylen o tlaku 1,2 MPa (180 psi) a tento reaktor byl potom udržován na teplotě 75 °C za pomoci recirkulační vodní lázně. Tento ethylen byl přiváděn podle potřeby pomocí hmotového průtokoměru.

Výtěžek polymeru : 180 gramů (1 hodina),
M_w = 169 000, M_w/M_n = 2,11.
Produktivita : 8,0 x 10⁶ gramů PE/gram Zr-hodinu.

D2.

Tento postup byl prováděn za v podstatě stejných reakčních podmínek jako postup 7D1 s tím rozdílem, že uvedeným nosičovým materiálem s volně poutaným boritanem byl fenyلسilanem modifikovaný oxid křemičitý (silika) s naneseným anilinium (4-(4'-hydroxyfenyl)fenyl)tris-(pentafluorfenyl)boritan (SylopolTM 2212 oxid křemičitý, kalcinační teplota 500 °C, viz postup 7B3). Množství použitých reakčních složek bylo následující :

(n-BuCp)₂ZrCl₂ (0,2 miligramu, což je 0,494 mmolu),
TIBA (100 mmolů, 0,1 mililitru 1,0 M roztok v toluenu)
a volně poutaný boritan (12 miligramů, 1,97 mmolu).

Výtěžek polymeru : 204 gramů (1 hodina),
M_w = 184 000, M_w/M_n = 2,38.
Produktivita : 4,5 x 10⁶ gramů PE/gram Zr-hodinu.

D3.

Tento postup byl prováděn za v podstatě stejných reakčních podmínek jako postup 7D1 s tím rozdílem, že uvedeným nosičovým materiálem s volně poutaným boritanem byl fenyلسilanem modifikovaný oxid křemičitý (silika) s naneseným anilinium (4-hydroxyfenyl)tris(pentafluorfenyl)boritan (SylopolTM 2212 oxid křemičitý, kalcinační teplota 800 °C, viz postup 7B2). Množství použitých reakčních složek bylo následující :

(n-BuCp)₂ZrCl₂ (0,2 miligramu, což je 0,494 mmolu),
TIBA (100 mmolů, 0,1 mililitru 1,0 M roztok v toluenu)
a volně poutaný boritan (13,5 miligramů, 2,16 mmolu).

Výtěžek polymeru : 208 gramů (1 hodina),

$M_w = 156\ 000$, $M_w/M_n = 2,09$.

Produktivita : $4,6 \times 10^6$ gramů PE/gram Zr-hodinu.

D4.

Podle tohoto provedení byl použit dvoulitrový autoklávový reaktor, který byl před použitím evakuován při teplotě 80 °C po dobu 90 minut. V dalším postupu bylo TIBA (použito 350 mmolů, ve formě 0,35 mililitru 1,0 M roztoku v toluenu) bylo přidáno do heptanu (přibližně 500 mililitrů) a tento roztok byl potom zpracován (t-butylamido)dimethyl-(tetramethyl- h^5 -cyklopentadienyl)silantitaniumdichloridem (použito 0,5 miligramu, což je 1,36 mmolu), přičemž potom následoval přídavek volně poutaného boritanu, viz postup podle příkladu 7C1 (použito 40 miligramů, což je 8,5 mmolu). Tato katalytická směs byla potom přemístěna do předem předeřátého reaktoru za pomoci vakuového potrubí. Potom byl rychle přiveden ethylen o tlaku 1,4 MPa (200 psi) a tento reaktor byl potom udržován na teplotě 80 °C za pomoci recirkulační vodní lázně. Tento ethylen byl přiváděn podle potřeby pomocí hmotového průtokoměru.

Výtěžek polymeru : 67,7 gramu (1 hodina),

$M_w = 3,22 \times 10^6$, $M_w/M_n = 2,96$.

Produktivita : $1,0 \times 10^6$ gramů PE/gram Ti-hodinu.

D5.

Tento postup byl prováděn za v podstatě stejných reakčních podmínek jako postup 7D4 s tím rozdílem, že bylo použito fenylsilanem modifikovaného oxidu křemičitého (silika) zpracovaného metalocenovým ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichloridem a triisobutylalumiem s naneseným boritanem podle provedení 7C3. Použité reakční složky byly následující :

(EBI)ZrCl₂ (0,13 miligramu, což je 0,319 mmolu),

27.05.98

TIBA (100 mmolů, ve formě 0,1 mililitru 1,0 M roztoku v toluenu), a fenylsilanem modifikovaný oxid křemičitý (silika) zpracovaný TIBA s naneseným volně poutaným boritanem (9,8 miligramu, což je 1,54 mmolu).

Výtěžek polymeru : 170 gramů (1 hodina)

$M_w = 130\ 000$, $M_w/M_n = 2,63$.

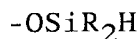
Produktivita : $5,9 \times 10^6$ gramů PE/g Zr-hodinu.

Ing. Miloš VĚTEČKA
advokát
150 00 PRAHA 2, Hájkova 3

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Nosičový materiál pro použití při přípravě nanosených katalyzátorů pro adiční polymerizaci, vyznačující se tím, že obsahuje reakční produkt :

(A) anorganického oxidového materiálu obsahujícího pevnou matici a reaktivní hydroxylové skupiny nebo reaktivní silanové funkcionalizované deriváty hydroxylových skupin na jeho povrchu, přičemž tento reaktivní silan odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém :

R nezávisle na místě svého výskytu představuje atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo hydrokarbyloxyskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, přičemž tento anorganický oxidový materiál obsahuje méně než 1,0 mmol reaktivních povrchových hydroxylových funkčních skupin na gram, a

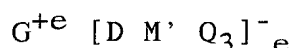
(B) aktivační sloučeniny obsahující :

(b1) kation, který je schopen reagovat se sloučeninou přechodného kovu za vzniku katalyticky aktivního komplexu přechodného kovu, a

(b2) kompatibilní anion obsahující přinejmenším jeden substituent schopný reagovat s maticí anorganického oxidu, se zbytkovými hydroxylovými funkčními částmi anorganického oxidu nebo s reaktivní silanovou částí za vzniku kovalentní vazby tohoto kompatibilního aniontu k nosičovému materiálu.

2. Nosičový materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že nosičový materiál obsahuje oxid křemičitý.

3. Nosičový materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že aktivační komponentou je sůl obecného vzorce :



ve kterém :

G^{+e} je kationtový zbytek soli Bronstedovy kyseliny, oxidační kation, karboniový ion nebo silyliový ion,

$[DM'Q^3]^{-}$ je nekoordinální kompatibilní anion,

D znamená spojující skupinu obsahující funkční složku schopnou reakce s anorganickou oxidovou maticí, se zbytkovou hydroxylovou funkční částí nebo s jejími reaktivními silanovými funkčními skupinami,

M' je bor nebo hliník v oxidačním stavu 3, a

Q je hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxyskupina, fluorovaná hydrokarbylová skupina, fluorovaná hydrokarbyloxyskupina nebo fluorovaná silylhydrokarbylová skupina obsahující až 20 ne-vodíkových atomů, a

e je celé číslo od 1 do 3.

4. Nosičový materiál podle nároku 3, vyznačující se tím, že v uvedené složce e je 1.

5. Nosičový materiál podle nároku 3, vyznačující se tím, že v uvedené složce M' je bor a Q je pentafluorfenylová skupina.

6. Nosičový materiál podle nároku 1. vyznačující se tím, že uvedený anion aktivační sloučeniny je vybrán ze skupiny zahrnující

tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan,
tris(2,4-difluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan,
tris(3,5-difluorfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan,
tris(3,5-di-trifluormethylfenyl)(4-hydroxyfenyl)boritan,
tris(pentafluorfenyl)(2-hydroxyethyl)boritan,
tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxybutyl)boritan,
tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxycyklohexyl)boritan,
tris(pentafluorfenyl)(4-hydroxy-2,6-dimethylfenyl)boritan,
tris(pentafluorfenyl)-4-(4'-hydroxyfenyl)fenylboritan,
tris(pentafluorfenyl)-4-(4'-hydroxy-2',6'-dimethylfenyl)-
fenylboritan a tris(pentafluorfenyl)(6-hydroxy-2-
naftyl)boritan.

7. Nanesený katalyzátor, **vyznačující se tím**, že obsahuje nosičový materiál podle nároku 1 a (C) sloučeninu přechodného kovu obsahující přinejmenším π -vázanou aniontovou ligandovou skupinu a substituent schopný reakce s aktivační sloučeninou za vzniku katalyticky aktivního komplexu přechodného kovu.

8. Nanesený katalyzátor podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že uvedená π -vázaná aniontová ligandová skupina sloučeniny přechodného kovu (C) je konjugovaná nebo nekonjugovaná, cyklická nebo ne-cyklická dienylová skupina, allylová skupina, arylová skupina nebo substituovaný jejich derivát.

9. Nanesený katalyzátor podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že uvedená π -vázaná aniontová ligandová skupina je cyklopentadienylová skupina nebo její substituovaný derivát.

10. Nanesený katalyzátor podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že přechodným kovem je titan, zirkonium nebo

hafnium.

11. Nanesený katalyzátor podle nároku 7, vyznačující se tím, že dále obsahuje aluminovanou nebo hydrokarbylaluminiovou sloučeninu obecného vzorce



ve kterém R je hydrokarbylová skupina nebo hydrokarbyloxyskupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku.

12. Způsob adiční polymerace, vyznačující se tím, že se při tomto postupu uvádí do kontaktu jeden nebo více adičních polymerizovatelných monomerů s naneseným katalyzátorem podle nároku 7 za adičních polymerizačních podmínek.

13. Způsob adiční polymerace podle nároku 12, vyznačující se tím, že se provádí za podmínek polymerace v suspenzi nebo v plynné fázi.

14. Způsob polymerace v plynné fázi podle nároku 13, vyznačující se tím, že je při tomto postupu přítomen kondenzovaný monomer nebo inertní ředidlo.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka