

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2001 -177

(13) Druh dokumentu: **A3**

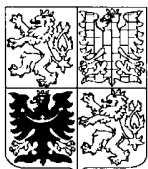
(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 10/00

C 08 F 4/651

C 08 F 4/649

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.04.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.04.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/99201172**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/03333**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/63261**

(71) Přihlašovatel:

BASELL TECHNOLOGY COMPANY B. V.,
Hoofddorp, NL;

(72) Původce:

Morini Giampiero, Padova, IT;
Balbontin Giulio, Ferrara, IT;
Gulevich Yuri V., Elkton, MD, US;
Kelder Remco T., Hoevelaken, NL;
Duijghuisen Henricus P. B., Almere, NL;
Klusener Peter A. A., Utrecht, NL;
Korndorffer Franciscus M., Katwijk aan zee, NL;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Pevná složka katalyzátoru

(57) Anotace:

Pevná složka katalyzátoru pro polymeraci olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo uhlovodíkový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, která obsahuje Mg, Ti, halogen a donor elektronů zvolený ze substituovaných sukcinátů uvedeného vzorce. Tyto složky katalyzátorů, jestliže se používají při polymeraci olefinů a zvláště propylenu, mohou poskytnout polymery s vysokými výtěžky a s vysokým isotaktickým indexem vyjádřeným jako vysoká nerozpustnost v xylenu.

CZ 2001 - 177 A3

Pevná složka katalyzátoru

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká složek katalyzátorů pro polymeraci olefinů, katalyzátoru získaného z těchto složek a použití uvedených katalyzátorů při polymeraci olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku. Předkládaný vynález se zvláště týká složek katalyzátorů vhodných pro stereospecifickou polymeraci olefinů, které obsahují Ti, Mg, halogen a sloučeninu schopnou poskytnout elektrony, zvolenou z esterů substituovaných kyselin jantarových (substituované sukcináty). Uvedené složky katalyzátorů jsou schopny při použití při polymeraci olefinů a zvláště propylenu poskytnout polymery ve vysokých výtěžcích a s vysokým isotaktickým indexem vyjádřeným z hlediska vysoké nerozpustnosti v xylenu.

Dosavadní stav techniky

Chemická skupina sukcinátů je v oboru známa. Specifické sukcináty podle předkládaného vynálezu však nebyly v katalyzátorech pro polymeraci olefinů jako vnitřní donory (interní donory) elektronů nikdy použity.

EP-A-86473 se zmiňuje o použití nesubstituovaných sukcinátů jako vnitřních donorů v katalytických složkách pro polymeraci olefinů. Jako příklad se také uvádí použití diisobutylsukcinátu a di-n-butylsukcinátu. Dosažené výsledky z hlediska isotaktického indexu a výtěžků však nejsou vysoké.

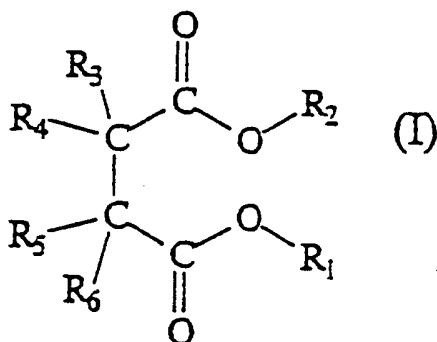
Použití esterů polykarboxylových kyselin včetně sukcinátů jako vnitřních donorů ve složkách katalyzátorů pro polymeraci olefinů se také obecně popisuje v EP 125911. V popisu se zmiňují

diethylmethylylsukcinát a diallylethylsukcinát, i když tyto sloučeniny se neuvádějí v příkladech. Navíc dokument EP 263718 zmiňuje použití diethylmethylylsukcinátu a di-n-butylethylsukcinátu jako vnitřních donorů, ale tyto sloučeniny se opět neuvádějí v příkladech. Pro zjištění účinností těchto sukcinátů podle dosavadního stavu techniky provedli přihlašovatelé některé testy polymerace použitím složek katalyzátorů s obsahem diethylmethylylsukcinátu a diisobutylethylsukcinátu, jako vnitřních donorů elektronů. Jak je ukázáno v experimentální části, oba takto získané katalyzátory poskytovaly neuspokojivé výsledky z hlediska rovnováhy aktivity/stereospecificity, které byly velmi podobné výsledkům dosaženým použitím katalyzátorů s obsahem nesubstituovaných sukcinátů.

Velmi překvapivý byl proto objev, že specifická substituce sukcinátů podle předkládaného vynálezu poskytuje sloučeniny, které při použití jako vnitřní donory, poskytují složky katalyzátorů s vynikající aktivitou a stereospecificitou.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je tedy poskytnutí pevné složky katalyzátoru pro polymeraci olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo uhlovodíkový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, která zahrnuje Mg, Ti, halogen a donor elektronů zvoleného ze sukcinátů vzorce (I):



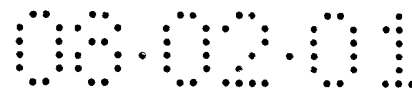
kde radikály R_1 a R_2 , které mohou být stejné nebo různé, znamenají C_1 - C_{20} přímou nebo rozvětvenou skupinu alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl, popřípadě obsahující heteroatomy; radikály R_3 až R_6 , které mohou být stejné nebo různé, znamenají atom vodíku nebo C_1 - C_{20} přímou nebo rozvětvenou skupinu alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl popřípadě obsahující heteroatomy, a radikály R_3 až R_6 , které jsou navázány na stejný atom uhlíku, mohou být vzájemně spojeny za vytvoření kruhu; s podmínkou, že jestliže skupiny R_3 až R_5 znamenají současně atom vodíku, R_6 je radikál zvolený z primárních rozvětvených, sekundárních nebo terciárních alkylových skupin, cykloalkylových, arylových, arylalkylových nebo alkylarylových skupin obsahujících od 3 do 20 atomů uhlíku.

R_1 a R_2 jsou s výhodou skupiny C_1 - C_8 alkyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl a alkylaryl. Zvláště výhodné jsou sloučeniny, ve kterých jsou R_1 a R_2 zvoleny ze skupiny primárních alkylových skupin a zvláště rozvětvených primárních alkylových skupin. Příklady vhodných skupin R_1 a R_2 jsou skupiny methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, neopentyl, 2-ethylhexyl. Zvláště výhodné jsou skupiny ethyl, isobutyl a neopentyl. Jedna z výhodných skupin sloučenin popsaných vzorcem (I) je taková skupina, ve které R_3 až R_5 znamenají atom vodíku a R_6 je rozvětvený alkyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl a alkylaryl obsahující 3 do 10 atomů uhlíku. Zvláště výhodné jsou sloučeniny, ve kterých R_6 je rozvětvená primární alkylová skupina nebo cykloalkylová skupina obsahující od 3 do 10 atomů uhlíku.

Konkrétními příklady vhodných monosubstituovaných sukcinátových sloučenin jsou diethyl-sek-butylsukcinát, diethyl-t-hexylsukcinát, diethylcyklopropylsukcinát, diethylnorbonylsukcinát, diethyl-(10-)perhydronaftylsukcinát, diethyltrimethylsilylsukcinát, diethylmethoxysukcinát, diethyl-p-methoxyfenylsukcinát, diethyl-p-chlorfenylsukcinát, diethylfenylsukcinát, diethylcyklohexylsukcinát, diethylbenzylsukcinát, diethyl(cyklohexylmethyl)sukcinát, diethyl-t-

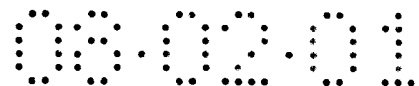
-butylsukcinát, diethylisobutylsukcinát, diethylisopropylsukcinát, diethylneopentylsukcinát, diethylisopentylsukcinát, diethyl(1,1,1-trifluor-2-propyl)sukcinát, diethyl(9-fluorenyl)sukcinát, diisobutyl-fenylsukcinát, diisobutyl-sek-butylsukcinát, diisobutyl-t-hexylsukcinát, diisobutylcyklopropylsukcinát, diisobutyl(2-norbornyl)sukcinát, diisobutyl(10-)perhydronaftylsukcinát, diisobutyltrimethylsilylsukcinát, diisobutylmethoxysukcinát, diisobutyl-p-methoxyfenylsukcinát, diisobutyl-p-chlorfenylsukcinát, diisobutylcyklohexylsukcinát, diisobutylbenzylsukcinát, diisobutyl(cyklohexylmethyl)sukcinát, diisobutyl-t-butylsukcinát, diisobutylisobutylsukcinát, diisobutylisopropylsukcinát, diisobutylneopentylsukcinát, diisobutylisopentylsukcinát, diisobutyl-(1,1,1-trifluor-2-propyl)sukcinát, diisobutyl(9-fluorenyl)sukcinát, dineopentyl-sek-butylsukcinát, dineopentyl-t-hexylsukcinát, dineopentylcyklopropylsukcinát, dineopentyl(2-norbornyl)sukcinát, dineopentyl(10-)perhydronaftylsukcinát, dineopentyltrimethylsilylsukcinát, dineopentylmethoxysukcinát, dineopentyl-p-methoxyfenylsukcinát, dineopentyl-p-chlorfenylsukcinát, dineopentylfenylsukcinát, dineopentylcyklohexylsukcinát, dineopentylbenzylsukcinát, dineopentyl(cyklohexylmethyl)sukcinát, dineopentyl-t-butylsukcinát, dineopentylisobutylsukcinát, dineopentylisopropylsukcinát, dineopentylneopentylsukcinát, dineopentylisopentylsukcinát, dineopentyl(1,1,1-trifluor-2-propyl)sukcinát, dineopentyl(9-fluorenyl)sukcinát.

Další výhodná skupina sloučenin spadajících pod vzorec (I) jsou sloučeniny, ve kterých se alespoň dva radikály ze skupiny R₃ až R₆ liší od atomů vodíků a jsou zvoleny z C₁-C₂₀ přímých nebo rozvětvených skupin alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl, popřípadě obsahujících heteroatomy. Zvláště výhodné jsou sloučeniny, ve kterých jsou na stejný atom uhlíku navázány dva radikály různé od atomů vodíku. Konkrétními příklady vhodných 2,2-disubstituovaných sukcinátů jsou: diethyl-2,2-dimethylsukcinát, diethyl-2-ethyl-2-methylsukcinát, diethyl-2-benzyl-2-isopropylsukcinát, diethyl-2-

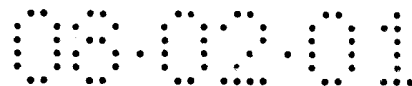


-(cyklohexylmethyl)-2-isobutylsukcinát, diethyl-2-cyklopentyl-2-n-propylsukcinát, diethyl-2,2-diisobutylsukcinát, diethyl-2-cyklohexyl-2-ethylsukcinát, diethyl-2-isopropyl-2-methylsukcinát, diethyl-2,2-diisopropyldiethyl-2-isobutyl-2-ethylsukcinát, diethyl-2-(1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-methylsukcinát, diethyl-2-isopentyl-2-isobutylsukcinát, diethyl-2-fenyl-2-n-butylsukcinát, diisobutyl-2,2-dimethylsukcinát, diisobutyl-2-ethyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2-benzyl-2-isopropylsukcinát, diisobutyl-2-(cyklohexylmethyl)-2-isobutylsukcinát, diisobutyl-2-cyklopentyl-2-n-propylsukcinát, diisobutyl-2,2-diisobutylsukcinát, diisobutyl-2-cyklohexyl-2-ethylsukcinát, diisobutyl-2-isopropyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2-isobutyl-2-ethylsukcinát, diisobutyl-2-(1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-methylsukcinát, diisobutyl-2-isopentyl-2-isobutylsukcinát, diisobutyl-2,2-diisopropylsukcinát, diisobutyl-2-fenyl-2-n-propylsukcinát, dineopentyl-2,2-dimethylsukcinát, dineopentyl-2-ethyl-2-methylsukcinát, dineopentyl-2-benzyl-2-isopropylsukcinát, dineopentyl-2-(cyklohexylmethyl)-2-isobutylsukcinát, dineopentyl-2-cyklopentyl-2-n-propylsukcinát, dineopentyl-2,2-diisobutylsukcinát, dineopentyl-2-cyklohexyl-2-ethylsukcinát, dineopentyl-2-isopropyl-2-methylsukcinát, dineopentyl-2-isobutyl-2-ethylsukcinát, dineopentyl-2-(1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-methylsukcinát, dineopentyl-2,2-diisopropylsukcinát, dineopentyl-2-isopentyl-2-isobutylsukcinát, dineopentyl-2-fenyl-2-n-butylsukcinát.

Navíc jsou zvláště výhodné sloučeniny, ve kterých jsou alespoň dva radikály odlišné od atomů vodíku navázány na různé atomy vodíku, tj. na R_3 a R_5 nebo R_4 a R_6 . Konkrétní příklady vhodných sloučenin jsou: diethyl-2,3-bis(trimethylsilyl)sukcinát, diethyl-2,2-sekbutyl-3-methylsukcinát, diethyl-2-(3,3,3-trifluorpropyl)-3-methylsukcinát, diethyl-2,3-bis(2-ethylbutyl)sukcinát, diethyl-2,3-diethyl-2-isopropylsukcinát, diethyl-2,3-diisopropyl-2-methylsukcinát, diethyl-2,3-dicyklohexyl-2-methylsukcinát, diethyl-2,3-dibenzylsukcinát, diethyl-2,3-diisopropylsukcinát, diethyl-2,3-bis(cyklohexylmethyl)sukcinát, diethyl-2,3-di-t-butylsukcinát, diethyl-2,3-



-diisobutylsukcinát, diethyl-2,3-dineopentylsukcinát, diethyl-2,3-diisopentylsukcinát, diethyl-2,3-(1-trifluormethylethyl)sukcinát, diethyl-2,3-(9-fluorenyl)sukcinát, diethyl-2-isopropyl-3-isobutylsukcinát, diethyl-2-t-butyl-3-isopropylsukcinát, diethyl-2-isopropyl-3-cyklohexylsukcinát, diethyl-2-isopentyl-3-cyklohexylsukcinát, diethyl-2-cyklohexyl-3-cyklopentylsukcinát, diethyl-2,2,3,3-tetramethylsukcinát, diethyl-2,2,3,3-tetraethylsukcinát, diethyl-2,2,3,3-tetrapropylsukcinát, diethyl-2,3-diethyl-2,3-diisopropylsukcinát, diisobutyl-2,3-bis(trimethylsilyl)sukcinát, diisobutyl-2,2-sek-butyl-3-methylsukcinát, diisobutyl-2-(3,3,3-trifluorpropyl)-3-methylsukcinát, diisobutyl-2,3-bis(2-ethylbutyl)sukcinát, diisobutyl-2,3-diethyl-2-isopropylsukcinát, diisobutyl-2,3-diisopropyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2,3-dicyklohexyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2,3-dibenzylsukcinát, diisobutyl-2,3-diisopropylsukcinát, diisobutyl-2,3-bis(cyklohexylmethyl)sukcinát, diisobutyl-2,3-di-t-butylsukcinát, diisobutyl-2,3-diisobutylsukcinát, diisobutyl-2,3-dineopentylsukcinát, diisobutyl-2,3-diisopentylsukcinát, diisobutyl-2,3-(1,1,1-trifluor-2-propyl)sukcinát, diisobutyl-2,3-n-propylsukcinát, diisobutyl-2,3-(9-fluorenyl)sukcinát, diisobutyl-2-isopropyl-3-i-butylsukcinát, diisobutyl-2-tercbutyl-3-i-propylsukcinát, diisobutyl-2-isopropyl-3-cyklohexylsukcinát, diisobutyl-2-isopentyl-3-cyklohexylsukcinát, diisobutyl-2-n-propyl-3-(cyklohexylmethyl)sukcinát, diisobutyl-2-cyklohexyl-3-cyklopentylsukcinát, diisobutyl-2,2,3,3-tetramethylsukcinát, diisobutyl-2,2,3,3-tetraethylsukcinát, diisobutyl-2,2,3,3-tetrapropylsukcinát, diisobutyl-2,3-diethyl-2,3-diisopropylsukcinát, dineopentyl-2,3-bis(trimethylsilyl)sukcinát, dineopentyl-2,2-di-sek-butyl-3-methylsukcinát, dineopentyl-2-(3,3,3-trifluorpropyl)-3-methylsukcinát, dineopentyl-2,3-bis(2-ethylbutyl)sukcinát, dineopentyl-2,3-diethyl-2-isopropylsukcinát, dineopentyl-2,3-diisopropyl-2-methylsukcinát, dineopentyl-2,3-dicyklohexyl-2-methylsukcinát, dineopentyl-2,3-dibenzylsukcinát, dineopentyl-2,3-diisopropylsukcinát, dineopentyl-2,3-bis(cyklohexylmethyl)sukcinát, dineopentyl-2,3-di-t-butylsukcinát, dineopentyl-2,3-diisobutylsukcinát, dineopentyl-2,3-



-dineopentylsukcinát, dineopentyl-2,3-diisopentylsukcinát, dineopentyl-2,3-(1,1,1-trifluor-2-propyl)sukcinát, dineopentyl 2,3-n-propylsukcinát, dineopentyl-2,3-(9-fluorenyl)sukcinát, dineopentyl-2-isopropyl-3-isobutylsukcinát, dineopentyl-2-t-butyl-3-isopropylsukcinát, dineopentyl-2-isopropyl-3-cyklohexylsukcinát, dineopentyl-2-isopentyl-3-cyklohexylsukcinát, dineopentyl-2-n-propyl-3-(cyklohexylmethyl)-sukcinát, dineopentyl-2-cyklohexyl-3-cyklopentylsukcinát, dineopentyl-2,2,3,3-tetramethylsukcinát, dineopentyl-2,2,3,3-tetraethylsukcinát, dineopentyl-2,2,3,3-tetrapropylsukcinát, dineopentyl-2,3-diethyl-2,3-diisopropylsukcinát.

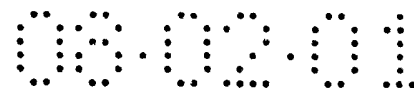
Jak je uvedeno výše, výhodné jsou také sloučeniny vzorce (I), ve kterých jsou dva nebo čtyři radikály R_3 až R_6 , které jsou navázány na stejný atom uhlíku, vzájemně spojeny za vytvoření cyklu.

Konkrétními příklady vhodných sloučenin jsou:

1-(ethoxykarbonyl)-1-(ethoxyacetyl)-2,6-dimethylcyklohexan, 1-(ethoxykarbonyl)-1-(ethoxyacetyl)-2,5-dimethylcyklopentan, 1-(ethoxykarbonyl)-1-(ethoxyacetylmethyl)-2-methylcyklohexan, 1-(ethoxykarbonyl)-1-(ethoxy(cyklohexyl)acetyl)cyklohexan.

Odborníkům v oboru bude zřejmé, že všechny výše uvedené sloučeniny mohou být použity buď ve formě čistých stereoisomerů nebo ve formě směsí enantiomerů, nebo směsí diastereoisomerů a enantiomerů. Jestliže má být použit čistý isomer, normálně se izoluje v oboru známými způsoby. Konkrétně některé ze sukcinátů podle předkládaného vynálezu mohou být použity ve formě čistých *rac* nebo *meso* forem nebo jejich směsí.

Jak bylo vysvětleno výše, složky katalyzátorů podle vynálezu zahrnují navíc k výše uvedeným donorům elektronů Ti, Mg a halogen. Složky katalyzátorů obsahují zvláště sloučeninu titanu, která obsahuje alespoň jednu vazbu Ti-halogen a výše uvedenou sloučeninu schopnou darovat elektrony na nosiči halogenidu Mg. Halogenidem Mg je s výhodou $MgCl_2$ v aktivní formě, která je široce známa z patentové



literatury jako nosič pro Ziegler-Nattovy katalyzátory. Patenty USP 4,298,718 a USP 4,495,338, byly první, které popisovaly použití těchto sloučenin u katalyzátorů typu Ziegler-Natta. Z těchto patentů je známo, že dihalogenidy hořečnaté v aktivní formě použité jako nosič nebo pomocný nosič ve složkách katalyzátorů pro polymeraci olefinů jsou charakterizovány rentgenovými spektry, ve kterých je snížena intenzita nejsilnější difrakční čáry, která se objevuje ve spektru neaktivního halogenidu, a je rozšířena za vytvoření halo.

Výhodné sloučeniny titanu použité ve složce katalyzátoru podle předkládaného vynálezu jsou $TiCl_4$ a $TiCl_3$; navíc mohou být také použity Ti-haloalkoholáty vzorce $Ti(OR)_{n-y}X_y$, kde n je mocenství titanu, X je halogen a y je číslo mezi 1 a n .

Výrobu pevné složky katalyzátoru je možno provádět několika způsoby. Podle jednoho z těchto způsobů se spolu melou chlorid hořečnatý v bezvodém stavu a sukcinát vzorce (I) za podmínek, při kterých dochází k aktivaci chloridu hořečnatého. Na takto získaný produkt je možno působit jednou nebo vícekrát nadbytkem $TiCl_4$ při teplotě mezi 80 a 135 °C. Po tomto působení následuje promývání uhlovodíkovými rozpouštědly, dokud nezmizí chloridové ionty. Podle dalšího způsobu se na produkt získaný společným mletím chloridu hořečnatého v bezvodém stavu, sloučeniny titanu a β -substituovaného sukcinátu působí halogenovanými uhlovodíky, jako je 1,2-dichlorethan, chlorbenzen, dichlormethan atd. Toto působení se provádí po dobu mezi 1 a 4 hodinami při teplotě od 40 °C do teploty varu halogenovaného uhlovodíku. Získaný produkt se potom obecně promývá inertními uhlovodíkovými rozpouštědly jako je hexan.

Podle dalšího způsobu se chlorid hořečnatý předem aktivuje známými způsoby a potom se na něj působí nadbytkem $TiCl_4$ při teplotě od přibližně 80 do 135 °C, který obsahuje ve formě roztoku sukcinát vzorce (I). Působení $TiCl_4$ se opakuje a pevná látka se promyje hexanem pro odstranění jakéhokoliv nezreagovaného $TiCl_4$.

Další metoda zahrnuje reakci mezi alkoholáty hořečnatými nebo chloralkoholáty hořečnatými (zvláště chloralkoholáty připravenými podle US 4,220,554) a nadbytkem $TiCl_4$ obsahujícího sukcinát vzorce (I) v roztoku při teplotě od přibližně 80 do 120 °C.

Podle výhodné metody je možno připravit složku pevného katalyzátoru reakcí sloučeniny titanu vzorce $Ti(OR)_{n-y}X_y$, kde n je mocenství titanu a y znamená číslo mezi 1 a n , s výhodou $TiCl_4$, s chloridem hořečnatým odvozeným z adduktu vzorce $MgCl_2.pROH$, kde p znamená číslo mezi 0, 1 a 6, s výhodou od 2 do 3,5, a R je uhlovodíkový radikál s 1 až 18 atomy uhlíku. Addukt je možno vhodně připravit ve formě kulových částic mísením alkoholu a chloridu hořečnatého v přítomnosti inertního uhlovodíku nemísitelného s adduktem, přičemž se pracuje za podmínek míchání při teplotě tání adduktu (100 až 130 °C). Potom se rychle přeruší reakce v emulzi, čímž se způsobí ztuhnutí adduktu ve formě kulových částic. Příklady kulových adduktů připravených tímto způsobem se popisují v USP 4,399,054 a USP 4,469,648. Takto získaný addukt může přímo reagovat se sloučeninou Ti nebo může být předem vystaven teplotně řízené dealkoholaci (80 až 130 °C) za získání adduktu, ve kterém je počet mol alkoholu obecně nižší než 3, s výhodou mezi 0,1 a 2,5. Tato reakce se sloučeninou Ti může být prováděna suspendováním adduktu (dealkoholovaného nebo jako takového) v chladném $TiCl_4$ (obecně 0 °C); směs se zahřívá na 80 až 130 °C a udržuje při této teplotě 0,5 až 2 hod. Působení $TiCl_4$ může být prováděno jednou nebo může být vícekrát opakováno. Sukcinát vzorce (I) může být přidán v průběhu působení $TiCl_4$. Uvedení do styku se sloučeninou schopnou darovat elektrony může být opakované jednou nebo vícekrát.

Příprava složek katalyzátorů v kulové formě se popisuje například v evropských patentových přihláškách EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA-601525 a WO 98/44009.

Pevné složky katalyzátorů získané výše uvedeným způsobem mají měrný povrch (zjištěný metodou B.E.T.) obecně mezi 20 a 500 m²/g a s výhodou mezi 50 a 400 m²/g, a celkovou porozitu (metodou B.E.T.) vyšší než 0,2 cm³/g, s výhodou mezi 0,2 a 0,6 cm³/g. Porozita (Hg metoda) způsobená póry s poloměrem až do 10 000 Å (1000 nm) se obvykle pohybuje od 0,3 do 1,5 cm³/g, s výhodou od 0,45 do 1 cm³/g.

Další způsob pro výrobu pevné složky katalyzátoru podle vynálezu zahrnuje halogenaci dihydrokarbyloxidové sloučeniny hořčíku jako je dialkoxid nebo diaryloxid hořčíku, roztokem TiCl₄ v aromatickém uhlovodíku (jako je toluen, xylen apod.) při teplotě mezi 80 a 130 °C. Působení TiCl₄ v aromatickém uhlovodíkovém rozpouštědle může být jednou nebo vícekrát opakováno, a β-substituovaný sukcinát se přidává při jednom nebo více těchto působení.

Při jakýchkoli z výše uvedených způsobech výroby může být požadovaný sukcinát vzorce (I) přidán jako takový, nebo může být alternativně získán *in situ* použitím vhodného prekurzoru schopného převedení na požadovanou sloučeninu, která může poskytnout elektrony, například známými chemickými reakcemi jako je esterifikace, transesterifikace apod. Obecně se sukcinát vzorce (I) používá v molárním poměru vzhledem k MgCl₂ od 0,01 do 1, s výhodou od 0,05 do 0,5. Navíc bylo zjištěno, přičemž toto zjištění tvoří další předmět předkládaného vynálezu, že zajímavé výsledky lze dosáhnout, jestliže se spolu se sukcináty vzorce (I) použijí další sloučeniny jako vnitřní donory elektronů. Další sloučenina schopná poskytnout elektrony může být stejná jako níže popsaný donor elektronu (d). Velmi dobré výsledky byly získány zvláště v případě, kdy byly jako vnitřní donory použity spolu se sukcinátem vzorce (I) 1,3-diether vzorce (II).

Pevné složky katalyzátoru podle předkládaného vynálezu se převádějí na katalyzátory pro polymeraci olefinů reakcí se sloučeninami organického hliníku známými způsoby.

Předmětem předkládaného vynálezu je zvláště katalyzátor pro polymeraci olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, který obsahuje produkt reakce mezi:

(a) pevnou složkou katalyzátoru obsahující Mg, Ti a halogen a sloučeninu schopnou poskytnout elektrony zvolenou ze sukcinátů vzorce (I);

(b) alkylaluminiovou sloučeninu, a popřípadě

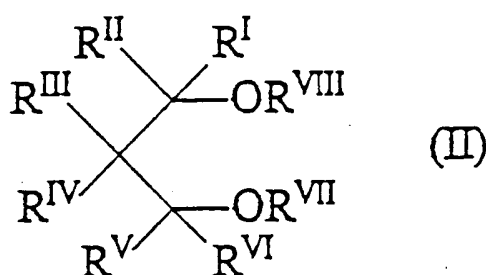
(c) jednu nebo více sloučenin schopných poskytnout elektrony (vnější nebo externí donory).

Alkylaluminiová sloučenina (b) je s výhodou zvolena z trialkylaluminiových sloučenin, jako je například triethylaluminium, triisobutylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tri-n-oktylaluminium. Je také možné používat směsi trialkylaluminiových sloučenin s alkylaluminiumhalogenidy, alkylaluminiumhydridy nebo alkylaluminiumseskvichloridy, jako je AlEt_2Cl a $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. Mohou být také použity alkylalumoxany.

Zvláště zajímavým aspektem předkládaného vynálezu je to, že výše popsané katalyzátory jsou schopny poskytnout polymery s vysokým isotaktickým indexem i v případě, kdy se polymerace provádí v nepřítomnosti vnějšího donoru (c). Konkrétně, jestliže se například pracuje podle pracovních příkladů popsaných níže, získají se bez použití externí sloučeniny schopné darovat elektrony propylenové polymery s isotaktickým indexem přibližně 96 %. Tento druh produktů je velmi zajímavý pro aplikace, ve kterých by neměla být krystaličnost polymeru na maximální možné úrovni. Toto chování je velmi překvapivé z hlediska skutečnosti, že pokud se jako vnitřní donory

použijí estery dikarboxylových kyselin známé v oboru, poskytnou polymery s špatným isotaktickým indexem v případě, kdy se polymerace provádí v nepřítomnosti externí sloučeniny schopné poskytnout elektrony.

Pro aplikace, ve kterých se vyžaduje velmi vysoký isotaktický index, lze za normálních okolností doporučit použití externího donoru elektronu. Externí donor (c) může být stejného typu nebo může být odlišný od sukcinátu vzorce (I). Mezi výhodné externí sloučeniny schopné poskytovat elektrony patří sloučeniny křemíku, ethery, estery, jako je ethyl-4-ethoxybenzoát, aminy, heterocyklické sloučeniny a zvláště 2,2,6,6-tetramethylpiperidin, ketony a 1,3-diethery obecného vzorce (II):



kde R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} a R^{VI} jsou stejné nebo různé a znamenají atom vodíku nebo uhlovodíkové radikály obsahující od 1 do 18 atomů uhlíku, a R^{VII} a R^{VIII} , které mohou být stejné nebo různé, mají stejný význam jako R^{I} - R^{VI} s tím rozdílem, že nemohou být atomy vodíku; jedna nebo více skupin R^{I} - R^{VIII} mohou být propojeny za vytvoření kruhu. Zvláště výhodné jsou 1,3-diethery, ve kterých jsou skupiny R^{VII} a R^{VIII} zvoleny z C_1 - C_4 alkylových radikálů, skupiny R^{III} a R^{IV} tvoří kondenzovaný nenasycený cyklus a skupiny R^{I} , R^{II} , R^{V} a R^{VI} znamenají atom vodíku. Zvláště výhodné je použití 9,9-bis(methoxymethyl)-fluorenu.

Další třídou výhodných vnějších sloučenin schopných darovat elektrony je skupina křemíkových sloučenin vzorce $\text{R}_a^7\text{R}_b^8\text{Si}(\text{OR}^9)_c$,



kde a a b jsou celá čísla od 0 do 2, c znamená celé číslo od 1 do 3 a součet $(a+b+c)$ je 4; skupiny R^7 , R^8 , a R^9 znamenají C_1 - C_{18} uhlovodíkové skupiny popřípadě obsahující heteroatomy. Zvláště výhodné jsou sloučeniny křemíku, ve kterých a je 1, b je 1, c je 2, a alespoň jedna ze skupin R^7 a R^8 je zvolena ze skupiny rozvětvený alkyl, alkenyl, alkylen, cykloalkyl nebo aryl s 3 až 10 atomy uhlíku, popřípadě obsahujících heteroatomy, a R^9 je skupina C_1 - C_{10} alkyl, zvláště methyl. Příklady těchto výhodných sloučenin křemíku jsou: cyklohexylmethyl-dimethoxysilan, difenyldimethoxysilan, methyl-*t*-butyldimethoxysilan, dicyklopentyl-dimethoxysilan, 2-ethylpiperidinyl-2-*t*-butyldimethoxysilan a (1,1,1-trifluor-2-propyl)-2-ethylpiperidinyl-dimethoxysilan a (1,1,1-trifluor-2-propyl)-methyl-dimethoxysilan. Navíc jsou také výhodné sloučeniny křemíku, ve kterých a je 0, c je 3, R^8 je rozvětvená alkylová nebo cykloalkylová skupina popřípadě obsahující heteroatomy a R^9 je methyl. Příklady těchto výhodných sloučenin křemíku jsou: cyklohexyltrimethoxysilan, *t*-butyltrimethoxysilan a *t*-hexyltrimethoxysilan.

Sloučenina schopná poskytnout elektrony (c) se používá v takovém množství, aby poskytla molární poměr mezi organoaluminiovou sloučeninou a uvedenou sloučeninou schopnou poskytnout elektrony (c) od 0,1 do 500, s výhodou od 1 do 300 a výhodněji od 3 do 100. Jak bylo uvedeno výše, při použití při (ko)polymeraci olefinů a zvláště propylenu umožňují katalyzátory podle vynálezu získání polymerů s vysokým isotaktickým indexem (vyjádřeným vysokou nerozpustností v xylenu X.I.), ve vysokém výtěžku, čímž je dosaženo vynikajícího vyvážení vlastností. To je zvláště překvapující z hlediska skutečnosti, že jak je možno vidět ze srovnávacích příkladů uvedených níže, použití α -substituovaných nebo nesubstituovaných sukcinátových sloučenin jako vnitřních donorů elektronů poskytuje horší výsledky z hlediska výtěžků a/nebo nerozpustnosti v xylenu.



Jak je uvedeno výše, sukcináty vzorce (I) mohou být použity také jako vnější donory elektronů s dobrými výsledky. Bylo zvláště zjištěno, že mohou poskytnout velmi dobré výsledky i v případě, kdy se používají jako vnější donory elektronů v kombinaci se složkami katalyzátoru obsahujícími vnitřní donor odlišný od sukcinátů vzorce (I). To je velmi překvapivé, protože estery dikarboxylových kyselin známé v oboru nejsou za normálních okolností schopny poskytnout uspokojivé výsledky, jestliže se použijí jako vnější donory. Naopak sukcináty vzorce (I) jsou schopné poskytnout polymery i při dosažení dobré rovnováhy mezi isotaktickým indexem a výtěžky. Dalším předmětem předkládaného vynálezu je proto katalytický systém pro polymeraci olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, který zahrnuje produkt reakce mezi:

- (i) pevnou složkou katalyzátoru obsahující Mg, Ti a halogen a donor elektronu (d);
- (ii) alkylaluminiovou sloučeninou, a
- (iii) sukcinátem vzorce (I).

Alkylaluminiová sloučenina (ii) má stejný význam jako aluminiová sloučenina (b) uvedená výše. Sloučenina schopná darovat elektrony (d) může být zvolena z etherů, esterů nebo organických mono- nebo dikarboxylových kyselin, jako jsou ftaláty, benzoáty, glutaráty a sukcináty s odlišnou strukturou od sloučenin vzorce (I), a aminy. Sloučenina se s výhodou volí z 1,3-propandietherů vzorce (II) a esterů organických mono- nebo dikarboxylových kyselin, zvláště ftalátů.

Jak je uvedeno výše, všechny tyto katalyzátory mohou být použity při způsobu polymerace olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku. Pro (ko)polymeraci výhodné α -olefiny jsou ethen, propen, 1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a 1-okten. Výše popsané katalyzátory byly konkrétně použity

při (ko)polymeraci propenu a ethylenu pro výrobu různých druhů produktů. Mohou být například vyrobeny následující produkty: ethylenové polymery s vysokou hustotou (HDPE s hustotou vyšší než $0,940 \text{ g/cm}^3$), obsahující ethylenové homopolymery a kopolymery ethylenu s α -olefiny s 3 až 12 atomy uhlíku; přímé polyethyleny s nízkou hustotou (LLDPE, s hustotou nižší než $0,940 \text{ g/cm}^3$), a polymery s velmi nízkou hustotou a ultranízkou hustotou (VLDPE a ULDPE s hustotou nižší než $0,920 \text{ g/cm}^3$ až $0,880 \text{ g/cm}^3$) složené z kopolymerů ethylenu s jedním nebo více α -olefiny s 3 až 12 atomy uhlíku, které mají molární obsah jednotek odvozených od ethylenu vyšší než 80 %; elastomerní kopolymery ethylenu a propylenu a elastomerní terpolymery ethylenu a propylenu obsahující malé podíly dienu s hmotnostním obsahem jednotek odvozených od ethylenu mezi přibližně 30 a 70 % hmotnostními, isotaktické polypropyleny a krystalické kopolymery propylenu a ethylenu a/nebo jiných α -olefinů s obsahem jednotek odvozených od propylenu vyšším než 85 % hmotnostních (náhodné kopolymery); polymery propylenu odolné proti šokům získané sekvenční polymerací propylenu a směsí propylenu s ethylenem obsahující až do 30 % hmotnostních ethylenu; kopolymery propylenu a 1-butenu s počtem jednotek odvozených od 1-butenu mezi 10 a 40 % hmotnostními. Zvláště zajímavé jsou polymery propylenu získatelné s použitím katalyzátoru podle vynálezu se širokou distribucí molekulových hmotností spolu s vysokým isotaktickým indexem a vysokým modulem. Tyto polymery mají stupeň polydisperzity vyšší než 5, obsah isotaktických jednotek vyjádřených z hlediska pětic vyšší než 97 % a modul pružnosti alespoň 2000 MPa. S výhodou je stupeň polydisperzity vyšší než 5,1 a modul pružnosti vyšší než 2100 a procento polypropylenových jednotek ve formě pětic je vyšší než 97,5 %.

U katalyzátorů podle předkládaného vynálezu, které jsou velmi verzatilní, může být použit jakýkoli způsob polymerace. Polymerace může být prováděna například v suspenzi s použitím inertního

uhlovodíkového rozpouštědla jako diluentu nebo v objemu s použitím kapalného monomeru (například propylen) jako reakčního prostředí. Navíc je možné provádět polymeraci v plynné fázi, přičemž se pracuje v jednom nebo více reaktorech s fluidním nebo mechanicky míchaným ložem.

Katalyzátor podle předkládaného vynálezu může být použit při polymeraci jako takový tím, že se zavádí přímo do reaktoru. Alternativně může být katalyzátor předpolymerován před zavedením do prvního polymeračního reaktoru. Termín předpolymerovaný, jak se v oboru používá, znamená katalyzátor, který byl vystaven kroku polymerace s nízkým stupněm konverze. Podle předkládaného vynálezu je katalyzátor považován za předpolymerovaný, jestliže je množství vytvořeného polymeru od přibližně 0,1 do přibližně 1000 g na gram pevné složky katalyzátoru.

Předpolymerace může být prováděna s α -olefiny zvolenými ze stejné skupiny olefinů popisovaných výše. Zvláště výhodná je předpolymerace ethylenu nebo jeho směsí s jedním nebo více α -olefiny v množství až do 20 % molárních. Konverze předpolymerované složky katalyzátoru je s výhodou od přibližně 0,2 g až do přibližně 500 g na gram pevné složky katalyzátoru.

Krok předpolymerace může být prováděn při teplotách od 0 do 80 °C, s výhodou od 5 do 50 °C v kapalně nebo plynné fázi. Krok předpolymerace může být prováděn kontinuálně jako součást kontinuálního polymeračního procesu nebo odděleně vsádkovým postupem. Zvláště výhodná je vsádková předpolymerace katalyzátoru podle vynálezu s ethylenem pro získání množství polymeru od 0,5 do 20 g katalytické složky.

Polymerace se provádí v plynné fázi při provozním tlaku obecně mezi 0,5 a 10 MPa, s výhodou mezi 1 a 5 MPa. Při polymeraci v objemu je provozní tlak obecně mezi 1 a 6 MPa, s výhodou mezi 1,5 a

4 MPa. Pro řízení molekulové hmotnosti polymeru mohou být použity vodík nebo další sloučeniny schopné působit jako přenašeče řetězců.

Pro lepší ilustraci vynálezu, avšak bez jeho omezení, se uvádějí následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

Obecné postupy a charakterizace

Výroba sukcinátů: obecné postupy

Sukcináty mohou být připravovány známými způsoby popisovanými v literatuře. Příklady způsobů syntézy sukcinátů specifikovaných pomocí příkladů v tabulce 1 se uvádějí níže.

Alkylace

Odkazy v literatuře lze nalézt například v: N. R. Long a M. W. Rathke, Synth. Commun., 11 (1981) 687; W. G. Kofron a L. G. Wideman, J. Org. Chem., 37 (1972) 555.

Diethyl-2,3-diethyl-2-isopropylsukcinát (příklad 23)

Ke směsi 10 ml (72 mmol) diisopropylaminu v 250 ml tetrahydrofuranu (THF) bylo přidáno 28,6 ml (72 mmol) BuLi (2,5 molární roztok v cyklohexanech) při -20 °C. Po 20 min míchání bylo přidáno 9,2 g (83% čistota) (28,3 mmol) diethyl-2,3-diethylsukcinátu při -40 °C a potom byla směs míchána 2 hod při teplotě laboratoře. Směs byla potom ochlazena na -70 °C a byla přidána směs 4,3 ml (43 mmol) 2-jodpropanu a 7,4 ml (43 mmol) hexametylfosforamid (HMPA). Po přidání bylo přerušeno chlazení a směs byla míchána čtyři dny. Těkavé podíly byly odstraněny a bylo přidáno 250 ml etheru. Organická vrstva byla dvakrát promyta 100 ml



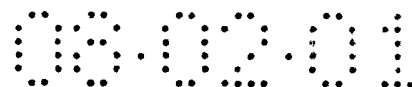
vody. Organická vrstva byla izolována, sušena nad MgSO_4 , zfiltrována a zakoncentrována ve vakuu za získání oranžového oleje. Tento olej byl čištěn chromatografií na silikagelu s CH_2Cl_2 za poskytnutí 2,3 g (30 %) 96% čistého produktu. Podle analýzy plynovou chromatografií (GC) byl přítomen pouze jeden isomer.

Oxidativní reakce

Odkazy v literatuře lze nalézt například v: T. J. Brocksom, N. Petragnani, R. Rodrigues a H. La Scala Teixeira, *Synthesis*, (1975) 396; E. N. Jacobsen, G. E. Totten, G. Wenke, A. C. Karydas, Y. E. Rhodes, *Synth. Commun.*, (1985) 301.

Diethyl-2,3-dipropylsukcinát (příklad 18)

Ke směsi 46 ml (0,33 mol) diisopropylaminu v 250 ml THF bylo přidáno 132 ml (0,33 mol) BuLi (2,5 molární roztok v cyklohexanech) při $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Po 20 min míchání bylo přidáno 39 g (0,3 mol) ethylpentanoátu při $-70\text{ }^\circ\text{C}$ a směs byla míchána 1 hod při této teplotě. Tato směs byla potom přidána ke směsi 33 ml (0,30 mol) TiCl_4 a 200 ml CH_2Cl_2 při $-70\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž teplota byla udržována nižší než $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Po přidání a následném míchání 1 hod byla reakce ukončena 10 ml vody a teplota byla potom pomalu zvyšována na teplotu laboratoře. Těkavé podíly byly odstraněny a bylo přidáno 250 ml etheru. Organická vrstva byla dvakrát promyta 100 ml vody. Organická vrstva byla izolována, sušena nad MgSO_4 , zfiltrována a zakoncentrována ve vakuu za získání oranžového oleje (výtěžek 77 %). Tento olej byl destilován za získání dvou frakcí. Nejlepší frakce, která byla získána, měla hmotnost 13,5 g (35 %) a 98% čistotu. Druhá frakce měla hmotnost 7,5 g a čistotu 74 %.



Redukce

meso Diethyl-2,3-dicyklohexylsukcinát (příklad 22)

Do nerezového autoklávu byla vložena směs 6,7 g (0,02 mol) *meso* diethyl-2,3-difenylsukcinátu, 180 ml isopropanolu, a 0,23 g katalyzátoru Rh/C s koncentrací 5 % hmotnostních. Směs byla hydrogenována 18 hod při 70 °C v tlaku vodíku 20 bar (2,0 MPa). Směs byla zfiltrována přes celit a koncentrována za sníženého tlaku za získání 6,8 g (výtěžek 97 %) produktu s čistotou 99 %.

Esterifikace

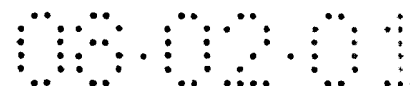
Odkazy v literatuře lze nalézt například v: "Vogel's textbook of practical organic chemistry", 5. vydání (1989), str. 695 - 707.

Diethyl-2-fenylsukcinát (příklad 1)

Směs 50 g kyseliny DL-fenyljantarové (0,257 mol), 90 ml (1,59 mol) ethanolu, 46 ml toluenu a 0,39 g koncentrované H₂SO₄ byla zahřívána na 115 °C. Přes kolonu 10 cm byla destilována azeotropní směs ethanolu, toluenu a vody. Když se destilace zastavila, bylo přidáno stejné množství ethanolu a toluenu. Pro získání úplné konverze byl tento postup dvakrát opakován. Získaný olej byl destilován při 114 °C (2·10⁻² mbar, 2 Pa); výtěžek 60,82 g (95 %), čistota 100 %.

Reakce S_N2

Odkazy v literatuře lze nalézt například v: N. Petragnani a M. Yonashiro, *Synthesis*, (1980) 710; J. L. Belletire, E. G. Spletzer a A. R. Pinhas, *Tetrahedron Lett*, 25 (1984) 5969.



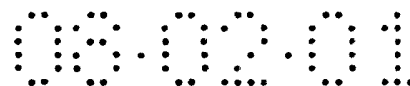
Diisobutyl-2,2,3-trimethylsukcinát (příklad 14)

Kyselina isomáselná (14,6 ml, 157 mmol) byla přidána k čerstvě připravenému roztoku lithiundisopropylamidu (LDA) (viz syntéza sukcinátu příklad 23, 41 ml, 314 mmol diisopropylaminu a 126 ml BuLi (2,5M v hexanech; 314 mmol) a 1 l THF) při 0 °C. Tato směs byla míchána při 0 °C 15 min a potom 4 hod při 45 °C.

Mezi tím byla v oddělené reakční nádobě přidána směs 14,1 ml (157 mmol) kyseliny 2-brompropionové a 28 g (157 mmol) HMPA k suspenzi 3,8 g (157 mmol) NaH v 500 ml THF při 0 °C, přičemž byl sledován vývoj plynu. Po ukončení přidávání byla směs míchána 15 min při 0 °C. Tato směs byla potom přidána ke směsi lithné soli kyseliny isomáselné (popsána výše) při 0 °C. Po přidání byla směs míchána 2 hod při 35 °C. Reakce byla ukončena 150 ml 1N roztoku HCl nasyceného NaCl při 0 °C. Směs byla extrahována dvakrát 100 ml diethyletheru a spojené etherové vrstvy byly extrahovány 50 ml nasyceného roztoku NaCl. Organická vrstva byla sušena nad MgSO₄ a zakoncentrována ve vakuu za získání žlutého oleje. Tento olej byl rozpuštěn ve 150 ml isobutanolu, 100 ml toluenu a 2 ml koncentrované H₂SO₄. Směs byla vařena pod zpětným chladičem v Dean-Starkově aparatuře nastavené pro odstranění vody. Po dvou dnech byla přeměna úplná. Reakční směs byla zakoncentrována ve vakuu a získaný olej byl destilován při 155 °C (75 mbar, 7,5 kPa); výtěžek 5,1 g (12 %), čistota 98 %.

Kombinované metody

Většina sukcinátů byla připravena kombinací výše popsaných způsobů. rozdílné způsoby použité pro syntézu sukcinátů uvedených jako příklady v tabulce 1 jsou dále specifikovány v tabulce A. Pořadí, ve kterém byly způsoby použity, je uvedeno abecedně jako a, b a c.

Tabulka A

Sukcinát typ viz tab.1	Způsoby syntézy				
	Esterifikace	Alkylace	Redukce	Oxidační reakce	Reakce S _N 2
1	A				
2	A		b		
3	A		b		
4		A	b		
5		A	b		
12		A			
13		A	b		
14					a
15	a	B			
16	a	B	c		
18				a	
22	a		b		
23		B		a	
24		B		a	
25		B		a	
26	a	C	b		
27				a	
30					a

PolymeracePolymerace propylenu: obecný postup

Do 4 l autoklávu promývaného proudem dusíku při teplotě 70 °C
1 hod bylo zavedeno v proudu propylenu při 30 °C 75 ml bezvodého
hexanu obsahujícího 800 mg AlEt₃, 79,8 mg

dicyklopentyldimethoxysilanu a 10 mg pevné složky katalyzátoru. Autokláv byl uzavřen. Bylo přidáno 1,5 NL vodíku a potom za míchání 1,2 kg kapalného propenu. Teplota byla v průběhu 5 min zvýšena na 70 °C a polymerace byla prováděna při této teplotě dvě hodiny. Nezreagovaný propylen byl odstraněn, polymer byl oddělen, sušen při 70 °C ve vakuu tři hodiny, zvážen a frakcionován o-xylenem pro určení množství frakce nerozpustné v xylenu(X.I.) při 25 °C.

Polymerace směsi ethylen/1-buten: obecný postup

Nerezový autokláv o objemu 4,0 l opatřený magnetickým míchadlem, ukazatelem teploty, tlaku, přívodním potrubím pro ethen, propan, 1-buten, vodík a nerezovou nádobkou pro nástřik katalyzátoru, byl vyčištěn propláchnutím čistým dusíkem při 70 °C 60 min. Potom byl promyt propanem, zahřát na 75 °C a nakonec bylo přidáno 800 g propanu, 1-buten (jak uvedeno v tabulce 4), ethen (7,0 bar, 0,7 MPa, parciální tlak) a vodík (2,0 bar, 0,2 MPa, parciální tlak).

Do 100 ml trojhrdlé skleněné baňky byly v následujícím pořadí zavedeny 50 ml bezvodého hexanu, 9,6 ml 10 % hmotn./obj., roztok TEAL/hexan, popřípadě externí donor (E.D., jak je uvedeno v tabulce 4) a pevný katalyzátor. Složky byly vzájemně smíseny a míchány při teplotě laboratoře 20 min a potom zavedeny do reaktoru prostřednictvím nerezové nádoby a přetlaku dusíku.

Za trvalého míchání byl celkový tlak udržován konstantní při 75 °C 120 min přiváděním ethenu. Nakonec byl v reaktoru zrušen přetlak a teplota byla snížena na 30 °C. Oddělený polymer byl sušen při 70 °C v proudu dusíku a zvážen.

Stanovení podílů nerozpustných v xylenu (X.I.)

2,5 g polymeru bylo rozpuštěno ve 250 ml o-xylenu za míchání při 135 °C 30 min, potom byl roztok ochlazen na 25 °C a po 30 min byl

nerozpustný polymer odfiltrován. Získaný roztok byl odpařen v proudu dusíku a zbytek byl usušen a zvážen pro určení procenta rozpustného polymeru a potom zjištěním rozdílu frakce rozpustné v xylenu (%).

Stanovení obsahu komonomeru v kopolymeru

1-Butylen byl stanoven infračervenou spektrometrií

Termální analýza:

Kalorimetrická měření byla prováděna na diferenciálním skanovacím kalorimetru DSC Mettler. Přístroj je nakalibrován na standardy indium a cín. Zvážený vzorek (5 až 10 mg), získaný ze stanovení tavného indexu, byl uzavřen do hliníkových vaniček, zahříván na 200 °C a při této teplotě udržován po dostatečně dlouhou dobu (5 min) pro umožnění úplného roztání všech krystalických podílů. Potom byla po chlazení rychlostí 20 °C/min na -20 °C přiřazena teplota vrcholu krystalizační teplotě (T_c). Po stání 5 min při 0 °C byl vzorek zahříván na 200 °C rychlostí 10 °C/min. Při tomto druhém zahřívání byla teplota vrcholu přiřazena teplotě tání (T_m) a plocha celkové entalpii tání (ΔH).

Stanovení tavného indexu (M.I.)

Tavný index byl měřen při 190 °C metodou ASTM D-1238 při zatížení:

2,16 kg, MI E = MI 2,16

21,6 kg, MI F = MI 21,6

Poměr: $F/E = MI F/MI E = MI 21,6/MI 2,16$ je potom definován jako poměr toku při tavení (MFR).

Stanovení hustoty

Hustota byla stanovena u homogenizovaných polymerů (ze stanovení M.I.) použitím gradientové kolony a metody ASTM D-1505.

Stanovení stupně (indexu) polydisperzity (P.I.)

Tato vlastnost přísně souvisí s distribucí molekulových hmotností testovaného polymeru. Je zvláště nepřímo úměrná odolnosti proti tečení polymeru v roztaveném stavu. Tato odolnost nazývaná modul separace při nízkých hodnotách modulu (500 Pa), byla určována při teplotě 200 °C použitím rheometru s paralelními destičkami model RMS-800 firmy RHEOMETRICS (USA), pracujícím s frekvencí oscilace stoupající od 0,1 rad/s do 100 rad/s. Z hodnoty modulu separace je možno odvodit hodnotu P.I. pomocí rovnice

$$P.I. = 54,6 * (\text{modul separace})^{-1,76},$$

kde modul separace je definován jako

modul separace = frekvence při $G' = 500$ Pa / frekvence při $G'' = 500$ Pa, kde G' je paměťový modul a G'' je ztrátový modul.

Příklady 1 až 27 a srovnávací příklady 28 až 30

Výroba pevných složek katalyzátoru

Do 500 ml čtyřhrdlé kulové baňky proplachované dusíkem bylo zavedeno 250 ml $TiCl_4$ při 0 °C. Za míchání bylo přidáno 10,0 g $MgCl_2 \cdot 2,8 C_2H_5OH$ (ve formě mikrokuliček) (vyrobeného způsobem popsáným v příkladu 2 USP 4,399,054, ale při 3000 ot/min namísto 10 000 ot/min) a 7,4 mmol sukcinátu. Teplota byla zvýšena na 100 °C a udržována 120 min. Potom bylo míchání přerušeno, pevný produkt byl ponechán usadit a kapalný supernatant byl odsát. Potom bylo přidáno 250 ml čerstvého $TiCl_4$. Směs byla ponechána reagovat při 120 °C 60 min a potom byl kapalný supernatant odsát. Pevný podíl byl

promyt šestkrát bezvodým hexanem (6 x 100 ml) při 60 °C. Potom byla pevná látka sušena ve vakuu a analyzována. Typ a množství sukcinátu (% hmotnostní) a množství Ti (% hmotnostní) obsažených ve pevné složce katalyzátoru jsou uvedeny v tabulce 1. Výsledky polymerace se uvádějí v tabulce 2. Polymer získaný v příkladu 10 byl charakterizován a ukázal stupeň polydisperzity 6, obsah isotaktických jednotek vyjádřený jako pětice 98 % a modul pružnosti 2150 MPa.

Tabulka 1

Př.	Sukcinát		Ti
No.	Typ	% hm.	% hm.
1	Diethylfenylsukcinát	15,3	4,0
2	Diethylcyklohexylsukcinát	16,4	3,3
3	Diisobutylcyklohexylsukcinát	11,9	3,1
4	Diethylbenzylsukcinát	12,8	2,1
5	Diethylcyklohexylmethylsukcinát	15,3	3,2
6	Diethyl-2,2-dimethylsukcinát	13,0	2,6
7	Diisobutyl-2,2-dimethylsukcinát	12,1	3,2
8	Diethyl-2-ethyl-2-methylsukcinát	13,3	1,9
9	Diisobutyl-2-ethyl-2-methylsukcinát	15,2	3,3
10	Diethyl-2,3-diisopropylsukcinát	18,9	4,2
11	Diisobutyl-2,3-diisopropylsukcinát	17,2	4,2
12	Diethyl-2,3-dibenzylsukcinát	24,1	3,2
13	Diethyl-2,3-bis(cyklohexylmethyl)sukcinát	21,5	4,7
14	Diisobutyl-2,2,3-trimethylsukcinát	8,0	4,4
15	Diethyl-2-benzyl-3-ethyl-3-methylsukcinát	14,9	3,2
16	Diethyl-2-(cyklohexylmethyl)-3-ethyl-3-methylsukcinát	17,9	2,9
17	Diethyl-t-butylsukcinát	14,0	2,9

Tabulka 1 - pokračování

Př.	Sukcinát		Ti
No.	Typ	% hm.	% hm.
18	Diethyl-2,3-di-n-propylsukcinát	13,1	3,9
19	Diethyl-2,3-diisopropylsukcinát	17,7	4,1
20	Diethyl-2,3-diisopropylsukcinát	13,7	4,3
21	Di-n-butyl-2,3-diisopropylsukcinát	17,4	4,6
22	<i>meso</i> Diethyl-2,3-dicyklohexylsukcinát	12,5	4,3
23	Diethyl-2,3-diethyl-2-isopropylsukcinát	17,0	4,4
24	Diethyl-2,3-diisopropyl-2-methylsukcinát	17,2	5,1
25	Diethyl-2,3-diisopropyl-2-ethylsukcinát	12,0	5,4
26	Diethyl-2,3-dicyklohexyl-2-methylsukcinát	20,0	5,3
27	Diethyl-2,2,3,3-tetramethylsukcinát	9,0	4,0
Srov.28	Di-n-butylsukcinát	7,4	2,1
Srov. 29	Diethylmethylsukcinát	10,9	3,4
Srov. 30	Diisobutylethylsukcinát	7,7	3,0

Tabulka 2

Příklad No.	Výtěžek kg PP/g katalyzátoru	X.I. % hmotnostních
1	20	98,3
2	35	97,4
3	28	97,3
4	22	96,6
5	33	97,8
6	37	97,2
7	44	97,0
8	44	98,6
9	42	97,3
10	61	98,4
11	69	98,8
12	42	96,1
13	39	97,0
14	29	96,6
15	36	96,0
16	42	96,8
17	25	97,0
18	41	96,7
19	37	98,4
20	40	97,4
21	62	98,5
22	58	95,0
23	43	96,2
24	50	94,9

Tabulka 2 - pokračování

Příklad No.	Výtěžek kg PP/g katalyzátoru	X.I. % hmotnostních
25	40	95,0
26	50	96,0
27	36	95,5
Srov. 28	9	96,0
Srov. 29	11	95,8
Srov. 30	12	96,0

Příklad 31

Bylo použito postupu z příkladů 1 až 27 a srovnávacích příkladů 28 až 30, ale při přípravě pevné složky katalyzátoru byl jako sukcinát přidán *rac* diethyl-2,3-diisopropylsukcinát. Výsledná pevná složka katalyzátoru obsahovala: Ti = 4,8 % hmotnostních, *rac* diethyl-2,3-diisopropylsukcinát 16,8 % hmotnostních.

Výše popsaná pevná složka katalyzátoru byla polymerována obecným způsobem polymerace, ale bez použití dicyklopentyl-dimethoxysilanu. Výtěžek polymeru byl 65 kg polypropylenu/g pevné složky katalyzátoru s hodnotou X.I. = 96,1 %.

Příklady 32 až 38

Pevná složka katalyzátoru podle příkladu 10 byla polymerována obecným způsobem polymerace, ale namísto dicyklopentyl-dimethoxysilanu byly použity donory elektronů z tabulky 3. Množství a typ donoru elektronů a výsledky polymerace se uvádějí v tabulce 3.

Srovnávací příklad 39

Bylo použito postupu podle příkladů 1 až 27 a srovnávacích příkladů 28 až 30, ale při přípravě pevné složky katalyzátoru bylo přidáno 14 mmol ethylbenzoátu namísto sukcinátové sloučeniny. Získaná pevná složka katalyzátoru obsahovala: Ti = 3,5 % hmotnostních, ethylbenzoát 9,1 % hmotnostních.

Výše uvedená pevná složka katalyzátoru byla polymerována stejným postupem, jaký byl použit v příkladu 38.

Výsledky polymerace se uvádějí v tabulce 3.

Tabulka 3

Př.	Externí donor		Výtěžek	X.l.
No.	Typ	mmol	kg/g	%
32	Cyklohexylmethyldimethoxysilan	0,35	61	97,9
33	3,3,3-Trifluorpropylmethyldimethoxysilan	0,35	58	96,8
34	3,3,3-trifluorpropyl(2-ethylpiperidyl)dimethoxysilan	0,35	70	98,2
35	Diisopropyldimethoxysilan	0,35	62	97,6
36	9,9-bis(methoxymethyl)fluoren	0,35	70	98,0
37	Diethyl-2,3-diisopropylsukcinát	0,35	59	96,4
38	Ethyl-p-ethoxybenzoát	3,00	20	98,1
Srov 39	Ethyl-p-ethoxybenzoát	3,00	23	96,1

Příklad 40

Byl použit postup z příkladů 1 až 27 a srovnávacích příkladů 28 až 30, ale pro přípravu pevné složky katalyzátoru bylo přidáno 7,4 mmol diethyl-2,3-diisopropylsukcinátu a 7,4 mmol 9,9-bis(methoxymethyl)fluorenu.

Získaná pevná složka katalyzátoru obsahovala: Ti = 3,5 % hmotnostních, diethyl-2,3-diisopropylsukcinát = 11,5 % hmotnostních a 9,9-bis(methoxymethyl)fluoren = 6,9 % hmotnostních.

Výše uvedená pevná složka katalyzátoru byla polymerována tak jako při obecném polymeračním postupu. Výtěžek polymeru byl 74 kg polypropylenu/g pevné složky katalyzátoru při X.I. = 99,3 %.

Příklad 41

Pevná složka katalyzátoru z příkladu 40 byla polymerována obecným polymeračním postupem, ale bez použití dicyklopentylidimethoxysilanu. Výtěžek polymeru byl 100 kg polypropylenu/g pevné složky katalyzátoru při X.I. = 98,6 %.

Příklad 42

Postup z příkladů 1 až 27 a srovnávacích příkladů 28 až 30 byl použit s tím rozdílem, že při přípravě pevné složky katalyzátoru bylo přidáno namísto sukcinátové sloučeniny 7,4 mmol 9,9-bis(methoxymethyl)fluorenu. Získaná pevná složka katalyzátoru obsahovala: Ti = 3,5 % hmotnostních, 9,9-bis(methoxymethyl)fluoren = 18,1 % hmotnostních.

Uvedená pevná složka katalyzátoru byla polymerována obecným polymeračním postupem, ale namísto dicyklopentylidimethoxysilanu bylo použito 0,35 mmol diethyl 2,3-diisopropylsukcinátu. Výtěžek polymeru byl 84 kg polypropylenu/g pevné složky katalyzátoru při X.I. = 98,6 %.

Příklad 43

Výroba pevné složky katalyzátoru

Nosič ve formě kulových částic vyrobený obecným postupem popsáním v příkladu 2 USP 4,399,054 (ale při otáčkách 3000 ot/min namísto 10 000 ot/min) byl vystaven působení tepla v proudu dusíku v rozmezí teplot 50 až 150 °C, dokud nebyly získány kulové částice s obsahem zbytkového alkoholu přibližně 35 % hmotnostních (1,1 mol alkoholu na mol MgCl₂).

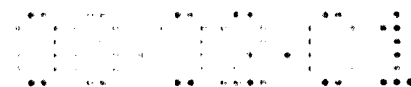
16 g tohoto nosiče bylo za míchání při 0 °C vloženo do 750 ml reaktoru obsahujícího 320 ml čistého TiCl₄. Pomalu bylo přidáno 3,1 ml diethyl-2,3-diisopropylsukcinátu a teplota byla zvyšována na 100 °C v průběhu 90 min a udržována konstantní 120 min. Míchání bylo přerušeno, směs byla ponechána usadit a kapalná fáze byla odstraněna při teplotě 80 °C. Bylo přidáno dalších 320 ml čerstvého TiCl₄ a teplota byla zvýšena na 120 °C a udržována konstantní 60 min. Po 10 min stání byla kapalná fáze odsáta při teplotě 100 °C. Zbytek byl promyt bezvodým heptanem (300 ml při 70 °C, potom třikrát (vždy 250 ml) bezvodým hexanem při 60 °C. Složka v kulové formě byla sušena ve vakuu při 50 °C.

Složení katalyzátoru bylo následující:

Ti	2,9 % hmotnostních
diethyl-2,3-diisopropylsukcinát	3,8 % hmotnostních
rozpouštědlo	13,5 % hmotnostních

Polymerace ethyleny

Byl použit nerezová autokláv o objemu 4,0 litru opatřený magnetickým míchadlem, indikací teploty a tlaku. Přívodním potrubím pro ethen, propan, vodík a nerezovou nádobkou pro nastříknutí



katalyzátoru. Reaktor byl čištěn promýváním čistým dusíkem při 70 °C 60 min a potom byl promyt propanem.

V následujícím pořadí bylo při pokojové teplotě smíseno 50 ml bezvodého hexanu, 5 ml roztoku TEAL/hexan 10 % hmotn./obj. a 0,019 g pevného katalyzátoru, směs byla ponechána zrát 20 min a byla zavedena do prázdného reaktoru v proudu propanu. Autokláv byl uzavřen a bylo přivedeno 800 g propanu, potom byla teplota zvýšena na 75 °C a byly přidány ethylen (7,0 bar, 0,7 MPa, parciální tlak) a vodík (3,0 bar, 0,3 MPa, parciální tlak).

Za trvalého míchání byl celkový tlak udržován při 75 °C 180 min přiváděním ethenu. Na konci byl z reaktoru vypuštěn tlak a teplota byla snížena na 30 °C. Polymer byl sušen při 70 °C v proudu dusíku.

Bylo získáno 375 g polyethylenu. Vlastnosti polymeru se uvádějí v tabulce 5.

Příklad 44

Pevný katalyzátor z příkladu 43 byl použit při kopolymeraci ethylen/1-buten, jak se popisuje v obecném postupu, ale bez použití vnějšího donoru.

Další podmínky polymerace se uvádějí v tabulce 4, vlastnosti polymeru jsou shrnuty v tabulce 5.

Příklad 45

Pevný katalyzátor z příkladu 43 byl použit při kopolymeraci směsi ethylen/1-buten podle obecného postupu, ale s použitím 0,56 mmol cyklohexylmethyldimethoxysilanu jako vnějšího donoru.

Další podmínky polymerace se uvádějí v tabulce 4 a vlastnosti polymeru jsou shrnuty v tabulce 5.



Příklad 46

Pevný katalyzátor z příkladu 43 byl použit při kopolymeraci ethylen/1-buten, jak se uvádí v obecném postupu, ale s použitím 0,56 mmol diethyl-2,3-diisopropylsukcinátu jako vnějšího donoru.

Další podmínky polymerace jsou uvedeny v tabulce 4, vlastnosti polymeru jsou shrnuty v tabulce 5.

Příklad 47

Pevný katalyzátor z příkladu 43 byl použit při kopolymeraci směsi ethylen/1-buten v reaktoru s fluidním ložem v plynné fázi, jak bude popsáno dále.

Byl použit nerezový reaktor o objemu 15,0 litru s fluidním ložem, opatřený systémem pro cirkulaci plynu, cyklonovým odlučovačem, výměníkem tepla, indikací teploty a tlaku, přívodním potrubím pro ethylen, propan, 1-buten, vodík a 1 l ocelovým reaktorem pro prepolymeraci katalyzátoru a nástřikem prepolymeru. Zařízení pracující s plynnou fází bylo čištěno propláchnutím čistým dusíkem při 40 °C 12 hod a potom byla zavedena cirkulace propanové směsi (10 bar, 1,0 MPa, parciální tlak) obsahující 1,5 g TEAL při 80 °C 30 min. Potom byl tlak snížen a reaktor byl promyt čistým propanem, zahřát na 75 °C a nakonec byl přiveden propan (parciální tlak 2 bar, 0,2 MPa), 1-buten (podle údajů v tabulce 4), ethylen (7,1 bar, 0,71 MPa, parciální tlak) a vodík (2,1 bar, 0,21 MPa, parciální tlak).

Ve 100 ml tříhrdlé skleněné baňce bylo smíseno v následujícím pořadí 20 ml bezvodého hexanu, 9,6 ml roztoku TEAL/hexan 10 % hmotn./obj. a pevný katalyzátor z příkladu 43 (v množství uvedeném v tabulce 4). Složky byly smíseny, přiteplotě laboratoře míchány 5 min a potom zavedeny do prepolymeračního reaktoru udržovaného v proudu propanu.

Autokláv byl uzavřen a při 40 °C bylo zavedeno 80 g propanu a 90 g propenu. Směs byla ponechána míchat při 40 °C 30 min. Z autoklávu byl potom vypuštěn tlak pro odstranění nadbytečného nezreagovaného propenu a získaný prepolymer byl nastříknut do reaktoru s plynnou fází použitím přetlaku propanu (zvýšení tlaku v reaktoru s plynnou fází 1 bar (0,1 MPa). Celkový tlak ve fluidním reaktoru byl udržován konstantní při 75 °C 180 min přiváděním směsi buten/ethen 10 % hmotnostních.

Na konci byl z reaktoru vypuštěn tlak a teplota byla snížena na 30 °C. Shromážděný polymer byl sušen při 70 °C v proudu dusíku a zvážen.

Vlastnosti polymeru jsou shrnuty v tabulce 5.

Příklad 48

Výroba pevné složky katalyzátoru

Byl opakován postup z příkladu 43 s tím rozdílem, že namísto diethyl-2,3-diisopropylsukcinátu byl použit diisobutylftalát (11,8 mmol). Vlastnosti usušeného katalyzátoru byly následující:

Ti	2,3 % hmotnostních
diisobutylftalát	4,4 % hmotnostních
rozpouštědlo	5,5 % hmotnostních

Pevný katalyzátor byl potom použit při kopolymeraci směsi ethylen/1-buten, jak se uvádí v obecném postupu, ale s použitím diethyl-2,3-diisopropylsukcinátu jako externího donoru.

Další podmínky polymerace jsou uvedeny v tabulce 4 a vlastnosti polymeru se shrnují v tabulce 5.

Tabulka 4

(Ko)polymerace ethylenů

Př.	Katalyzátor mg	ED		Al/ED	1-buten g	Čas min	Výtěžek polymeru	
		Typ	mmol				g	kg/g kat.
43	19,0	-	-	-	-	180	375	19,7
44	21,0	-	-	-	170	120	300	14,3
45	38,8	CHMMS	0,56	15	200	120	470	12,1
46	22,0	diethyl-2,3- -diisopropylsukcinát	0,56	15	200	120	255	11,6
47	46,0	-	-	-	330*	180	815	17,7
48	39,5	diethyl-2,3- -diisopropylsukcinát	0,56	15	200	120	290	7,3

CHMMS = Cyklohexylmethyldimethoxysilan

Tabulka 5

Charakterizace kopolymeru

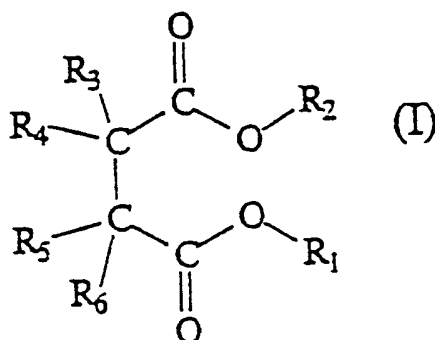
Polymer Příklad	Tavný index			1-C4- (I.R.) % hm.	Hustota g/ml	D.S.C.			X.S. % hmotn.
	E dg/min	F dg/min	F/E			Tc °C	Tm °C	DH J/g	
43	0,44	13,9	31,6	-	-	-	-	-	-
44	0,86	26,7	31,5	10,1	0,9174	105	124,8	126	14,9
45	1,0	28,1	28,1	9,8	0,9170	105	123,7	125	14,8
46	0,79	25,8	32,6	8,4	0,9199	nd	nd	nd	nd
47	2,3	77,1	33,5	10,5	0,9136	106	123,9	118	nd
48	0,84	29,5	35,1	12,8	0,9165	107	126,0	116	nd

nd = nebylo stanoveno

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Pevná složka katalyzátoru pro polymeraci olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že obsahuje Mg, Ti, halogen a donor elektronů zvolený ze sukcinátů vzorce (I):



kde skupiny R_1 a R_2 , které mohou být stejné nebo různé, znamenají skupiny $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ přímý nebo rozvětvený alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl, popřípadě obsahující heteroatomy; skupiny R_3 až R_4 , které mohou být stejné nebo různé, znamenají atom vodíku nebo skupiny $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ přímý nebo rozvětvený alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl, popřípadě obsahující heteroatomy, a skupiny R_5 až R_6 , které jsou navázány na stejný atom uhlíku, mohou být vzájemně spojeny za vytvoření cyklu; s podmínkou, že jestliže jsou skupiny R_3 až R_5 současně atom vodíku, skupina R_6 je zvolena z primárních rozvětvených, sekundárních nebo terciárních alkylových skupin, skupin cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl, obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku.

2. Složka katalyzátoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že donor elektronů vzorce (I) je zvolen ze sloučenin,

ve kterých R_1 a R_2 znamenají skupiny C_1 - C_8 alkyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl a alkylaryl.

3. Složky katalyzátoru podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e skupiny R_1 a R_2 jsou zvoleny z primárních alkylových skupin.
4. Složka katalyzátoru podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e donor elektronů vzorce (I) je zvolen ze sloučenin, ve kterých skupiny R_3 až R_5 znamenají atom vodíku a R_6 je rozvětvený alkyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl a alkylaryl obsahující od 3 do 10 atomů uhlíku.
5. Složka katalyzátoru podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e skupina R_6 je rozvětvená primární alkylová skupina nebo cykloalkylová skupina obsahující od 3 do 10 atomů uhlíku.
6. Složka katalyzátoru podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e donor elektronů vzorce (I) je zvolen ze sloučenin, ve kterých jsou alespoň dvě skupiny ze skupin R_3 až R_6 různé od atomu vodíku a jsou zvolené ze skupin C_1 - C_{20} přímý nebo rozvětvený alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl popřípadě obsahujících heteroatomy.
7. Složka katalyzátoru podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dvě skupiny různé od atomu vodíku jsou navázány na stejný atom vodíku.

8. Složka katalyzátoru podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e tím , ž e dvě skupiny různé od atomu vodíku jsou navázány na různé atomy vodíku.

9. Složka katalyzátoru podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e tím , ž e sukcinát vzorce (I) je zvolen ze skupiny:
diethyl-2,3-diisopropylsukcinát, diisobutyl-2,3-diisopropylsukcinát, di-n-butyl-2,3-diisopropylsukcinát, diethyl-2,3-di-cyklohexyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2,3-dicyklohexyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2,2-dimethylsukcinát, diethyl-2,2-dimethylsukcinát, diethyl-2-ethyl-2-methylsukcinát, diisobutyl-2-ethyl-2-methylsukcinát, diethyl-2-(cyklohexylmethyl)-3-ethyl-3-methylsukcinát, diisobutyl-2-(cyklohexylmethyl)-3-ethyl-3-methylsukcinát.

10. Pevná složka katalyzátoru podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e tím , ž e sukcináty se používají ve formě čistých stereoisomerů.

11. Pevná složka katalyzátoru podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e tím , ž e sukcináty se používají ve formě směsí enantiomerů nebo směsí diastereoisomerů a enantiomerů.

12. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e tím , ž e diethyl-2,3-diisopropylsukcinát, diisobutyl-2,3-diisopropylsukcinát a di-n-butyl-2,3-diisopropylsukcinát se používají v čistých formách *rac* nebo *meso* nebo jako jejich směsi.

13. Pevná složka katalyzátoru podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu titanu obsahující alespoň jednu vazbu Ti-halogen a sukcinát vzorce (I) na nosiči chloridu hořečnatém v aktivní formě.
14. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 10, vyznačující se tím, že sloučeninou titanu je TiCl_4 nebo TiCl_3 .
15. Pevná složka katalyzátoru podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že obsahuje navíc k sukcinátu vzorce (I) další donor elektronů.
16. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 15, vyznačující se tím, že další donor elektronů je zvolen z etherů nebo esterů organických mono- nebo bikarboxylových kyselin a aminů.
17. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 16, vyznačující se tím, že další donor elektronů je zvolen z 1,3-propandietherů vzorce (II) a esterů organických mono- nebo bikarboxylových kyselin.
18. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 17, vyznačující se tím, že další donor elektronů je zvolen z ftalátů nebo 1,3--dietherů, ve kterých skupiny R^{VII} a R^{VIII} jsou zvoleny z C_1 - C_4 alkylových radikálů, skupiny R^{III} a R^{IV}

tvoří kondenzovaný nenasycený cyklus a skupiny R^I , R^{II} , R^V a R^{VI} znamenají atomy vodíku.

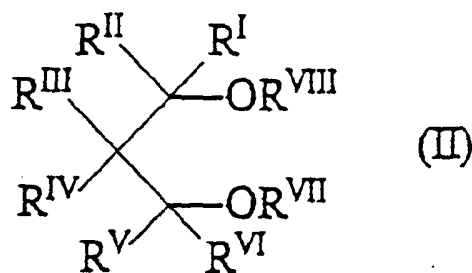
19. Katalyzátor pro polymeraci olefinů $CH_2=CHR$, ve kterých R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že obsahuje produkt reakce mezi:

- pevnou složkou katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 18;
- alkylaluminiovou sloučeninou, a popřípadě
- jedním nebo více donory elektronů jako vnějšími donory.

20. Katalyzátor podle nároku 19, vyznačující se tím, že alkylaluminiovou sloučeninou (b) je trialkylaluminiová sloučenina.

21. Katalyzátor podle nároku 20, vyznačující se tím, že trialkylaluminiová sloučenina je zvolena ze skupiny triethylaluminium, triisobutylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tri-n-oktylaluminium.

22. Katalyzátor podle nároku 19, vyznačující se tím, že externí donor (c) je zvolen z 1,3-dietherů obecného vzorce (II):



kde R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V a R^{VI} jsou stejné nebo různé, a znamenají atom vodíku nebo uhlovodíkové skupiny obsahující od 1 do 18 atomů uhlíku, a skupiny R^{VII} a R^{VIII} , které jsou stejné nebo různé, mají stejný význam jako skupiny R^I až R^{VI} s tím rozdílem, že nemohou být atomy vodíku; a jedna nebo více skupin R^I až R^{VIII} mohou být spojeny za vytvoření cyklu.

23. Katalyzátor podle nároku 22, vyznačující se tím, že 1,3-diethery jsou zvoleny ze sloučenin, ve kterých jsou skupiny R^{VII} a R^{VIII} zvoleny z C_1 - C_4 alkylových radikálů, skupiny R^{III} a R^{IV} tvoří kondenzovaný nenasycený cyklus a sloučeniny R^I , R^{II} , R^V a R^{VI} znamenají atom vodíku.
24. Katalyzátor podle nároku 23, vyznačující se tím, že dietherem vzorce (II) je 9,9-bis(methoxymethyl)-fluoren.
25. Katalyzátor podle nároku 19, vyznačující se tím, že externím donorem (c) je sloučenina křemíku vzorce $R_a^7R_b^8Si(OR^9)_c$, kde a a b jsou celá čísla od 0 do 2, c je celé číslo od 1 do 4 a součet (a+b+c) je 4; a R^7 , R^8 a R^9 jsou C_1 - C_{18} uhlovodíkové skupiny, které popřípadě obsahují heteroatomy.
26. Katalyzátor podle nároku 25, vyznačující se tím, že a je 1, b je 1 a c je 2.
27. Katalyzátor podle nároku 25 nebo 26, vyznačující se tím, že skupiny R^7 a/nebo R^8 znamenají rozvětvené

alkylové, cykloalkylové nebo arylové skupiny s 3 až 10 atomy uhlíku, které popřípadě obsahují heteroatomy, a skupina R^9 je C_1 - C_{10} alkylová skupina, zvláště methyl.

28. Katalyzátor podle nároku 25, vyznačující se tím, že a je 0, c je 3 a R^8 je rozvětvená alkylová nebo cykloalkylová skupina a R^9 je methyl.
29. Katalyzátor pro polymeraci olefinů $CH_2=CHR$, kde R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál s 1 až 12 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že obsahuje produkt reakce mezi:
- (i) pevnou složkou katalyzátoru obsahující Mg, Ti, halogen a donor elektronů (d);
 - (ii) alkylaluminiovou sloučeninou, a
 - iii) sukcinátem vzorce (I).
30. Katalyzátor podle nároku 29, vyznačující se tím, že sukcinát vzorce (I) je zvolen ze sloučenin, ve kterých jsou alespoň dvě skupiny R_3 až R_6 různé od atomů vodíku a jsou zvoleny ze skupin C_1 - C_{20} přímý nebo rozvětvený alkyl, alkenyl, cykloalkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylaryl, které mohou popřípadě obsahovat heteroatomy.
31. Složka katalyzátoru podle nároku 30, vyznačující se tím, že dvě skupiny různé od atomů vodíku jsou navázány na různé atomy uhlíku.



32. Katalyzátor podle nároku 29, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e vnitřní donor (d) je zvolen z etherů, esterů organických mono- nebo bikarboxylových kyselin a aminů.
33. Katalyzátor podle nároku 32, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e vnitřní donor (d) je zvolen z 1,3-propandietherů vzorce (II) a esterů organických mono- nebo bikarboxylových kyselin.
34. Katalyzátor podle nároku 33, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e vnitřní donor (d) je zvolen z ftalátů nebo 1,3-dietherů, ve kterých jsou skupiny R^{VII} a R^{VIII} zvoleny z C_1 - C_4 alkylových skupin, skupiny R^{III} a R^{IV} tvoří kondenzovaný nenasycený cyklus a skupiny R^I , R^{II} , R^V a R^{VI} znamenají atomy vodíku.
35. Předpolymerovaná složka katalyzátoru pro polymeraci olefinů $CH_2=CHR$, kde R je atom vodíku nebo C_1 - C_{12} alkylová skupina, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje pevnou složku katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10, která byla předpolymerována s olefinem tak, že množství olefinového prepolymeru je od 0,2 do 500 g na gram pevné složky katalyzátoru.
36. Předpolymerovaný katalyzátor podle nároku 35, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e pevná složka katalyzátoru byla předpolymerována s ethylenem nebo propylenem.

37. Způsob (ko)polymerace olefinů $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je atom vodíku nebo hydrokarbylový radikál obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, vyznačující se tím, že se provádí v přítomnosti kteréhokoli z katalyzátorů podle nároků 19 až 36.
38. Způsob podle nároku 37, vyznačující se tím, že olefin pro (ko)polymeraci se volí ze skupiny ethen, propen, 1-buten, 4-methyl-1-penten a 1-hexen.
39. Propylenové polymery, vyznačující se tím, že mají stupeň polydisperzity vyšší než 5, obsah isotaktických jednotek vyjádřených jako pětice vyšší než 97 % a modul pružnosti alespoň 2000 MPa.
40. Propylenové polymery podle nároku 39, vyznačující se tím, že mají stupeň polydisperzity vyšší než 5,1, modul pružnosti vyšší než 2100 MPa a procento propylenových jednotek ve formě petic je vyšší než 97,5 %.

Zastupuje: