



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 156 260** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 4/654, 4/64, 10/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

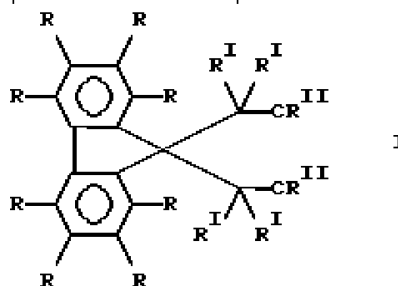
(21), (22) Заявка: 96103154/04, 20.02.1996
(24) Дата начала действия патента: 20.02.1996
(30) Приоритет: 21.02.1995 IT M195A000317
21.02.1995 IT M195A000318
(46) Дата публикации: 20.09.2000
(56) Ссылки: EP 0362705 A2, 11.04.1990. RU
2032689 C1, 10.04.1995. EP 0361494 A2,
04.04.1990. US 5244854 A, 14.09.1993. JP
6-263815 A, 20.09.1994.
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,
стр.3, ООО "Городисский и Партнеры",
Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
МОНТЕЛЛ НОРТ АМЕРИКА, ИНК. (US)
(72) Изобретатель: Джампьеро МОРИНИ (IT),
Энрико Альбиццати (IT), Джулио БАЛБОНТИН
(IT), Джованни БАРУЦЦИ (IT), Антонио
КРИСТОФОРИ (IT)
(73) Патентообладатель:
МОНТЕЛЛ НОРТ АМЕРИКА, ИНК. (US)

(54) **КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРА, КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

(57)
Описывается твердый компонент катализатора полимеризации олефинов, включающий галогенид магния в активной форме, нанесенное на него соединение титана, содержащее по крайней мере одну связь Ti-галоид, и электронодонорное соединение. Он отличается тем, что электронодонорное соединение выбирают из циклополиеновых 1,3-диэфирных соединений общей формулы I, где R, одинаковые или различные, представляют собой водород, галоген или C₁₋₂₀ радикалы, линейные или разветвленные; радикалы R¹, одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C₁₋₂₀ радикалов, линейных или разветвленных; радикалы R¹¹, одинаковые или различные, выбирают из группы,

состоящей из водорода, галогена или C₁₋₂₀ радикалов, линейных или разветвленных. Описывается также катализатор полимеризации олефинов (варианты) и способ полимеризации. Технический результат - получение катализатора с высокой активностью и стереоспецифичностью при полимеризации олефинов. 4 с. и 12 з.п. ф-лы.





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 156 260** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 4/654, 4/64, 10/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96103154/04, 20.02.1996

(24) Effective date for property rights: 20.02.1996

(30) Priority: 21.02.1995 IT MI95A000317
21.02.1995 IT MI95A000318

(46) Date of publication: 20.09.2000

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
MONTELL NORT AMERIKA, INK. (US)

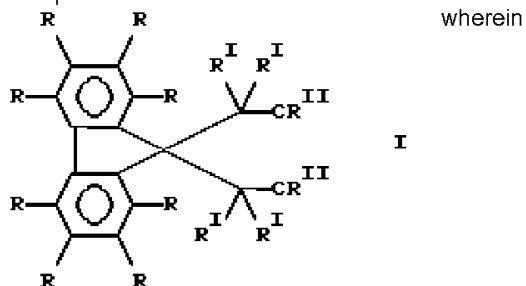
(72) Inventor: Dzhangp'ero MORINI (IT),
Ehnrko Al'bitstsati (IT), Dzhulio BALBONTIN
(IT), Dzhovanni BARUTsTsl (IT), Antonio
KRISTOFORI (IT)

(73) Proprietor:
MONTELL NORT AMERIKA, INK. (US)

(54) CATALYST COMPONENT, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST (VARIANTS) AND METHOD OF POLYMERIZATION OF OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: described is solid olefin polymerization catalyst component comprising magnesium halide in active form, titanium compound comprising at least one Ti halide bond, and electron-donor compound applied on said catalyst component. Electron-donor compound is selected from cyclopolyene 1,3-diether compound of formula I:



R, the same or different, are hydrogen, halogen or linear or branched C₁₋₂₀ radicals; R¹ radicals, the same or different, are selected from group consisting of hydrogen, halogen or linear or branched C₁₋₂₀ radicals; R¹¹ radicals, the same or different, are selected from group consisting of hydrogen, halogen or linear or branched C₁₋₂₀ radicals. Also described are olefin polymerization catalyst (variants) and method of polymerization. EFFECT: high activity and stereospecificity of the catalyst during polymerization of olefins. 17 cl, 7 ex

Изобретение касается катализатора полимеризации олефинов, включающего конкретные 1,3-диэфиры, а также способов полимеризации олефинов.

В опубликованной заявке на европейский патент N 361494 описываются твердые компоненты катализатора, включающие, в качестве внутреннего донора электронов эфир, содержащий две или более эфирных групп и имеющий специфическую реакционную способность по отношению к безводному хлориду магния и $TiCl_4$.

Катализаторы, получаемые путем взаимодействия указанных компонентов катализатора с Al-алкильным соединением, демонстрируют высокую активность и стереоспецифичность в полимеризации олефинов, и они не требуют использования внешнего донора электронов.

В настоящее время установлено, что при взаимодействии Al-алкильного соединения с твердым компонентом катализатора, содержащим дигалогид магния в активной форме, соединение титана и 1,3-диэфир, в котором атом углерода в 2-положении находится в конкретной циклической структуре, содержащей две или три ненасыщенности (циклополиеновая структура), получают катализатор, который имеет необычно высокую каталитическую активность и обуславливает высокий уровень стереоспецифичности при полимеризации олефинов.

В действительности, вышеупомянутые 1,3-диэфиры с циклополиеновой структурой (ниже "циклополиеновые 1,3-диэфиры"), которые не раскрыты в публикации заявки на европейский патент N 361494, придают вышеупомянутому катализатору значительно более высокую активность, чем активность, получаемая при использовании эфиров, известных в данной области техники.

Добавление внешнего донора электронов к вышеупомянутому катализатору, содержащему циклополиеновый 1,3-диэфир в качестве внутреннего донора электронов, обеспечивает получение катализатора, позволяющего достичь высокие уровни стереоспецифичности при сохранении высокой активности. Таким образом, получают оптимум активности и стереоспецифичности, который не может быть достигнут с эфирами, известными в данной области техники.

В публикации заявки на европейский патент N 362705 раскрываются катализаторы, включающие продукт реакции твердого компонента катализатора, включающего соединение титана и внутренний донор электронов, нанесенный на дигалогид магния в активной форме, Al-алкильное соединение, и в качестве внешнего донора электронов эфир, содержащий две или более эфирных групп и способный образовывать комплексы с безводным хлоридом магния, в стандартных условиях в количествах менее чем 60 ммоль на 100 г хлорида магния.

Указанные катализаторы демонстрируют высокую активность и стереоспецифичность при полимеризации олефинов.

В настоящее время было установлено, что характеристика вышеупомянутых катализаторов улучшается, когда ранее указанные циклополиеновые 1,3-диэфиры используют в качестве внешних доноров

электронов.

Действительно, катализаторы, полученные при использовании в качестве внешних доноров электронов вышеупомянутых циклополиеновых 1,3-диэфиров, которые не раскрыты в публикации заявки на европейский патент N 362705, проявляют при полимеризации олефинов очень высокие уровни активности и стереоспецифичности, которые не были достигнуты с эфирами, известными в данной области техники.

Таким образом, согласно настоящему изобретению предлагается твердый компонент катализатора для полимеризации олефинов, содержащий галогенид магния в активной форме и нанесенное на него соединение титана, содержащее по крайней мере одну связь Ti-галогид, а также в качестве внутреннего электронодонорного соединения - циклополиеновый 1,3-диэфир, в котором атом углерода в 2-положении находится в циклической или полициклической структуре, содержащей 5, 6 или 7 атомов углерода или 5-n или 6-n' атомов углерода и соответственно n атомов азота и n' гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из N, O, S и Si, где n равно 1 или 2 и n' равно 1, 2 или 3, причем указанная структура содержит две или три ненасыщенности (циклополиеновая структура) и может быть сконденсирована с другими циклическими структурами или замещена одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из неразветвленных или разветвленных алкильных радикалов; циклоалкильных, арильных, аралкильных, алкарильных радикалов и галогидов или сконденсирована с другими циклическими структурами и замещена одним или более вышеупомянутыми заместителями, которые могут быть также связаны с конденсированными циклическими структурами; один или более из вышеупомянутых алкильных, циклоалкильных, арильных, аралкильных, или алкарильных радикалов и конденсированных циклических структур произвольно содержат один или более гетероатомов вместо атомов углерода или водорода или тех и других.

Другим объектом изобретения является катализатор для полимеризации олефинов, содержащий продукт реакции:

a) каталитического компонента, определенного выше;

b) Al-алкильного соединения, и при необходимости

c) электронодонорного соединения.

Таким образом, согласно данному изобретению предлагается катализатор полимеризации олефинов, включающий продукт реакции Al-алкильного соединения и циклополиенового 1,3-диэфира с твердым компонентом a¹) катализатора, включающим галогенид магния в активной форме, и нанесенное на него соединение титана, содержащее по крайней мере одну связь Ti-галогид и электронодонорное соединение.

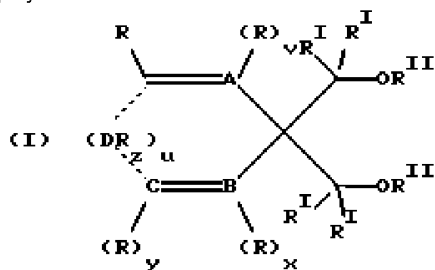
Компонент a) катализатора является предпочтительным примером компонента a¹) катализатора.

Предпочтительно в циклополиеновых 1,3-диэфирах, применяемых при получении компонента (a) катализатора, атомы углерода в положениях 1 и 3 являются вторичными.

Вышеуказанные заместители в циклополиеновых 1,3-диэфирах, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из неразветвленных или разветвленных алкильных радикалов C₁-C₂₀; циклоалкильных радикалов C₃-C₂₀; арильных C₆-C₂₀, аралкильных C₇-C₂₀ и алкарильных радикалов C₇-C₂₀; Cl и F.

Гетероатомы, которые могут присутствовать в алкильных, циклоалкильных, арильных, аралкильных, алкарильных радикалах и/или конденсированных циклических структурах, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из N, O, S, P, Si и галоидов, в частности Cl и F.

В частности, предпочтительными среди вышеуказанных циклополиеновых 1,3-диэфиров являются соединения общей формулы



где A, B, C и D означают атомы углерода или гетероатомы, выбранные из группы, состоящей из N, O, S и Si; V, x и y равны 0 или 1, u и z равны 0 или 1, или 2; при условии, что когда u=0:

i) A, B и C являются атомами углерода и V, x и y равны 1, или

ii) A есть атом азота, B и C являются атомами углерода, v равно 0, и x и y равны 1; или

iii) A и B означает атомы азота, C означает атом углерода, v и x равно 0, и y равен 1; или

iv) A и B означают атомы углерода, C означает атом азота, v и x равны 1, и y равен 0;

когда u = 1:

1) A, B, C и D означают атомы углерода, v, x и y равны 1, и z равен 2; или

2) A и B означают атомы углерода, C означает атом азота, D означает атом кислорода, v и x равны 1, y и z равны 0; или

3) A, B и C означают атомы углерода, D означает кислород, азот, сера или атом кремния, v, x и y равны 1, и z равно 0, когда D означает кислород или атом серы, равно 1, когда D означает атом азота, и равно 2, когда D означает атом кремния;

когда u = 2:

A, B и C означают атомы углерода, D представляет собой два углеродных атома, связанных друг с другом одинарной или двойной связью, v, x и y равны 1, и z равно 1, когда пара углеродных атомов D связана двойной связью, и равна 2, когда указанная пара связана одинарной связью;

радикалы R и R^I, одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галоидов, предпочтительно Cl и F, неразветвленных или разветвленных (C₁-C₂₀)-алкильных радикалов, (C₃-C₂₀)-циклоалкильных, (C₆-C₂₀)-арильных, (C₇-C₂₀)-алкарильных и

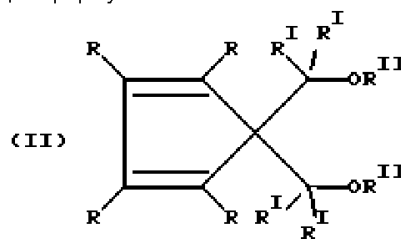
(C₇-C₂₀)-аралкильных радикалов;

R^{II} радикалы, одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из неразветвленных или разветвленных (C₁-C₂₀)-алкильных радикалов, (C₃-C₂₀)-циклоалкильных, (C₆-C₂₀)-арильных, (C₇-C₂₀)-алкарильных и (C₇-C₂₀)-аралкильных радикалов, и два или более радикалов R, могут быть связаны друг с другом с образованием конденсированных циклических структур, насыщенных или ненасыщенных, которые могут быть замещены R^{III} радикалами, выбранными из группы, состоящей из галоидов, предпочтительно Cl и F; неразветвленных или разветвленных (C₁-C₂₀)-алкильных радикалов, (C₃-C₂₀)-циклоалкильных, (C₆-C₂₀)-арильных, (C₇-C₂₀)-алкарильных и (C₇-C₂₀)-аралкильных радикалов; причем указанные радикалы от R до R^{III} могут содержать один или более гетероатомов вместо атомов углерода или водорода, или и тех и других.

Предпочтительно в циклополиеновых 1,3-диэфирах, используемых при получении компонента а) катализатора, все R^I радикалы в соединениях формулы (I) являются водородом, и два R^{II} радикала являются метилом.

Гетероатомы, произвольно присутствующие в радикалах от R до R^{III}, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из N, O, S, P, Si и галоидов, в частности Cl и F.

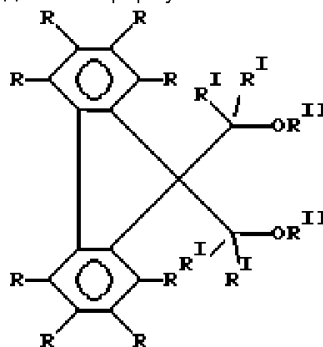
Более узкий класс соединений формулы (I) может быть представлен соединениями общей формулы



в которой радикалы от R до R^{III} имеют значение, определенное выше для формулы (I), включая предпочтительные случаи.

В частности, два или более R радикалов могут быть связаны друг с другом с образованием одной или более конденсированных циклических структур, предпочтительно бензольной, произвольно замещенных R^{II} радикалами.

Особенно предпочтительными являются соединения формулы



где R радикалы, одинаковые или различные, представляют собой водород; галоиды, предпочтительно Cl и F;

(C₁-C₂₀)-алкильные радикалы, неразветвленные или разветвленные; (C₃-C₂₀)-циклоалкильные, (C₆-C₂₀)-арильные, (C₇-C₂₀)-алкиларильные и (C₇-C₂₀)-аралкильные радикалы, которые могут содержать один или более гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из N, O, S, P, Si, и галоиды, в частности Cl и F, вместо атомов углерода или водорода, или и тех и других; радикалы R^I и R^{II} являются такими, как определено выше для формулы (I).

Конкретными примерами соединений, соответствующих формуле (II), являются:

1,1-бис(метоксиметил)-циклопентадиен;
1,1-бис(метоксиметил)-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен;
1,1-бис(метоксиметил)-2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиен;
1,1-бис(метоксиметил)-2,3,4,5-тетрафторциклопентадиен;
1,1-бис(метоксиметил)-3,4-дициклопентилциклопентадиен;
1,1-бис(метоксиметил)инден;
1,1-бис(метоксиметил)-2,3-диметилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-4,5,6,7-тетрагидроинден;
1,1-бис(метоксиметил)-2,3,6,7-тетрафтороинден;
1,1-бис(метоксиметил)-4,7-диметилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-3,6-диметилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-4-фенилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-4-фенил-2-метилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-4-циклогексилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-(3,3,3-трифторопропил)инден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-триметилсилилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-трифторметилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-4,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидроинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-метилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-циклопентилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-изопропилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-циклогексилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-трет-бутилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-трет-бутил-2-метилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-7-фенилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-2-фенилинден;
1,1-бис(метоксиметил)-1Н-бенз[е]инден;
1,1-бис(метоксиметил)-1Н-2-метилбенз[е]инден;
9,9-бис(метоксиметил)флюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,3,6,7-тетраметилфлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,3,4,5,6,7-гексафторфлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,3-бензофлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,3,6,7-дибензофлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,7-диизопропилфлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-1,8-дихлорофлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,7-дициклопентилфлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-1,8-дифторофлюорен;

9,9-бис(метоксиметил)-2,2,3,4-тетрагидрофлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофлюорен;
9,9-бис(метоксиметил)-4-трет-бутилфлюорен.
Другими примерами циклополиеновых 1,3-диэфиров, охватываемых вышеуказанными определениями, являются:
1,1-бис(1'-бутоксизетил)-циклопентадиен;
1,1-бис(1'-изопропокси-н-пропил)циклопентадиен;
1-метоксиметил-1(1'-метоксизетил)-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен;
1,1-бис(α-метоксibenзил)инден; 1,1-бис(феноксиметил)инден;
1,1-бис(1'-метоксизетил)-5,6-дихлороинден;
1,1-бис(феноксиметил)-3,6-дициклогексилинден;
1-метоксиметил-1-(1'-метоксизетил)-7-трет-бутилинден;
1,1-бис[2-(2'-метоксипропил)]-2-метилинден;
3,3-бис(метоксиметил)-3Н-2-метилбенз[е]инден;
9,9-бис(α-метоксibenзил)флюорен;
9,9-(1'-изопропокси-н-бутил)-4,5-дифенилфлюорен;
9,9-бис(1'-метоксизетил)флюорен;
9-(метоксиметил)-9-(1'-метоксизетил)-2,3,6,7-тетрафторофлюорен;
9-метиоксиметил-9-пентоксиметилфлюорен;
9-метоксиметил-9-этоксиметилфлюорен;
9-метоксиметил-9-(1'-метоксизетил)-флюорен;
9-метоксиметил-9-[2-(2'-метоксипропил)]-флюорен;
1,1-бис(метоксиметил)-2,5-циклогексадиен;
1,1-бис(метоксиметил) бензонафталин;
7,7-бис(метоксиметил)-2,5-ноборнадиен;
9,9-бис(метоксиметил)-1,4,-метандигидронфталин;
4,4-бис(метоксиметил)-4Н-циклопента[d,e,f]фенантрен;
9,9-бис(метоксиметил)-9,10-дигидроантрацен;
7,7-бис(метоксиметил)-7Н-бенз-[d,e]антрацен;
1,1-бис(метоксиметил)-1,2-дигидронафталин;
4,4-бис(метоксиметил)-1-фенил-3,4-дигидронафталин;
4,4-бис(метоксиметил)-1-фенил-1,4-дигидронафталин;
5,5-бис(метоксиметил)-1,3,6-циклогептатриен;
5,5-бис(метоксиметил)-10,11-дигидро-5Н-дибензо[a,d]циклогептен;
5,5-бис(метоксиметил)-5Н-дибензо[a,b]циклогептен;
9,9-бис(метоксиметил)ксантен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,3,6,7-тетраметилксантен;
9,9-бис(1'метоксиизобутил)тиоксантен;
4,4- бис(метоксиметил)-1,4-пиран;
9,9-бис (метоксиметил)-N-трет-бутил-9,10-дигидроакридин;
4,4-бис(метоксиметил)-1,4-хромен;
4,4-бис(метоксиметил)-1,2,4-оксазин;
1,1-бис(метоксиметил)бензо-2,3,1-оксазин;
5,5-бис(метоксиметил)-1,5-пиридин;
5,5-бис(метоксиметил)-6,7-диметил-1,5-пиридин;

2,2-бис
(метоксиметил)-3,4,5-трифторизопирирол;
4,4-бис(1'метоксиэтил)бензо-N-фенил-1,4-
дигидропиридин.

Циклополиеновые 1,3-диэфиры согласно
данному изобретению можно получить путем
синтеза циклополиендиметилола
взаимодействием требуемого циклополиена с
параформальдегидом в присутствии
алкоголята натрия, описанного В. Wessen,
Acta Chem. Scand., 21 (1967) 718-20, и
затем превращения производного
диметилола в соответствующий диэфир
путем алкилирования, циклоалкилирования
или арилирования согласно известным
методам, таким как взаимодействие
производного диметилола с алкил-,
циклоалкил-, или арил-галогенидом в
присутствии сильного основания, такого как
NaN, в соответствующем растворителе, таком
как тетрагидрофуран.

Электронодонорным соединением,
присутствующим в твердом компоненте
а¹) катализатора, может быть основание
Льюиса, содержащее одну или более
электроотрицательных групп, в которых
электронодонорные атомы выбирают из
группы, состоящей из N, O, S, P, As или Sn.
Примеры вышеупомянутых
электронодонорных соединений широко
описаны в данной области техники.
Предпочтительными электронодонорными
соединениями являются соединения, которые
могут быть экстрагированы
триэтилалюминием (Al-триэтилом) из
компонента а¹) катализатора в количестве
по крайней мере 70% в молях, причем
удельная поверхность (по БЭТ) твердого
продукта экстракции составляет по крайней
мере 20 м²/г и обычно находится в диапазоне
от 100 до 300 м²/г.

Примеры вышеописанных
электронодонорных соединений описаны в
патенте США 4522930, и они включают
эфиры, кетоны, лактоны, соединения,
содержащие атомы N, P и/или S и
определенные типы сложных эфиров.

Помимо сложных эфиров (патент США N
4522930) могут быть использованы сложные
эфиры, описанные в европейском патенте N
045977.

Особенно пригодны эфиры фталевой
кислоты, такие как диизобутил-, диоктил- и
дифенилфталат, бензил-бутилфталат; эфиры
малоновой кислоты, такие как диизобутил- и
диэтилмалонат; алкил- и арилпивалаты;
алкил-, циклоалкил- и арилмалеаты; алкил- и
арилкарбонаты, такие как
диизобутилкарбонат, этил-фенилкарбонат и
дифенилкарбонату эфиры янтарной кислоты,
такие как моно- и диэтилсукцинат.
Предпочтительными являются эфиры
фталевой кислоты.

Также полезными в компоненте
а¹) катализатора являются
электронодонорные соединения, описанные в
публикации заявки на европейский патент N
361494.

Указанные соединения представляют
собой простые эфиры, которые содержат две
или более эфирных групп, которые в
стандартных условиях способны
образовывать комплексы с безводным
хлоридом магния в количестве менее чем 60

ммоль на 100 г хлорида, а с TiCl₄ они не
подвергаются реакции замещения вообще,
или, если это имеет место, то менее чем на
50% в молях.

5 Испытания, которые позволяют проверить
вышеупомянутые критерии
реакционной способности, описаны ниже.

Тест на комплексообразование эфиров с
MgCl₂.

10 В 100-мл стеклянную колбу с
механической мешалкой, снабженной
фиксированными ножами, вводят в
атмосфере азота последовательно:

- 70 мл безводного н-гептана,
- 12 ммоль безводного MgCl₂,
активированного, как описано ниже,
15 - 2 ммоль эфира.

Реакцию проводят при 60 °C в течение 4 ч
(при скорости перемешивания 400 об/мин).
Затем содержимое фильтруют и промывают
при температуре окружающей среды 100 мл
н-гептана, после чего сушат с помощью
механического насоса.

20 В твердом продукте после обработки его
100 мл этанола определяют с помощью
газохроматографического количественного
анализа содержание связанного эфира.

25 Тест на взаимодействие с TiCl₄.

В 25-мл трубку для испытания,
снабженную магнитной мешалкой, в
атмосфере азота вводят:

- 10 мл безводного н-гептана,
- 5 ммоль TiCl₄,
30 - 1 ммоль донора.

Реакцию проводят при 70 °C в течение 30
мин, после чего содержимое охлаждают до
25 °C и разлагают обработкой 90 мл этанола.

35 Полученные растворы анализируют с
помощью газовой хроматографии, используя
метод внутреннего стандарта, на HRGC 5300
Mega Senes Carlo brba хроматографе на 25 м
хромпак CP-SIL CB капиллярной колонке.

40 Хлорид магния, используемый в тесте на
комплексообразование с эфирами, получают
следующим образом.

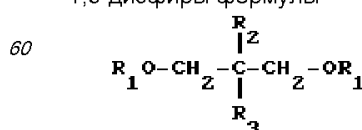
В вибрационную мельницу (Vibratom from
Siebtechnik) емкостью 1 л, содержащую 1,8 кг
стальных шариков диаметром 16 мм, вводят в
атмосфере азота 50 г безводного MgCl₂ и
45 6,8 мл 1,2-дихлорэтана (ДХЭ).

Содержимое измельчают при комнатной
температуре в течение 96 ч, после чего
полученное твердое вещество выдерживают
под вакуумом с помощью механического
насоса в течение 16 ч при 50 °C.

50 Характеристики твердого продукта:
- ширина полупика отражения D₁₁₀ = 1,15
см,

- присутствие гало с максимумом
интенсивности при 20-32,1° - удельная
55 поверхность (БЭТ) = 125 м²/г,
- остаточный ДХЭ = 2,5% по весу.

Примерами эфиров, имеющих
вышеуказанные характеристики, являются
1,3-диэфиры формулы



где R₁, R₂ и R₃ являются одинаковыми или
различными и представляют собой
неразветвленные или разветвленные

(C₁-C₁₈)-алкильные, (C₃-C₁₈)-циклоалкильные, (C₆-C₁₈)-арильные, (C₇-C₁₈)-аралкильные или алкарильные радикалы, и R₂ или R₃ могут быть также атомом водорода.

Предпочтительно R¹ представляет собой алкильный радикал с 1-6 углеродными атомами, и более предпочтительно метил. Кроме того, когда R₂ означает метил, этил, пропил или изопропил, то R₃ может представлять собой этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил, 2-этилгексил, циклопентил, циклогексил, метилциклогексил, фенил или бензил; когда R₂ означает водород, то R₃ может представлять собой этил, бутил, втор-бутил, трет-бутил, 2-этилгексил, циклогексилэтил, дифенилметил, п-хлорофенил, 1-нафтил, 1-декагидронафтил; R₂ и R₃ могут быть одинаковыми и могут представлять собой этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил, неопентил, фенил, бензил, циклогексил, циклопентил.

К конкретным примерам эфиров, которые целесообразно использовать, относятся:

2-(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-фтор-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-циклогексил-1,3-диметоксипропан, 2-фенил-1,3-диметоксипропан, 2-трет-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-кумил-1,3-диметоксипропан, 2-(2-фенилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(2-циклогексилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(п-хлорофенил)-1,3-диметоксипропан, 2-(дифенилметил)-1,3-диметоксипропан, 2-(1-нафтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(п-фторофенил)-1,3-диметоксипропан, 2-(1-декагидронафтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(п-трет-бутилфенил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклогексил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диэтил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дипропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дибутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диэтил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дипропил-1,3-диэтоксипропан, 2,2-дибутил-1,3-диэтоксипропан, 2-метил-2-этил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-пропил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-бензил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-фенил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-метилциклогексил-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(п-хлорофенил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(2-фенилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(2-циклогексилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-изобутил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(п-метилфенил)-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропан, 2,2-добензил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(циклогексилметил)-1,3-диметоксипропан, 2-2-диизобутил-1,3-диэтоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-дibuтоксипропан, 2-

изобутил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-втор-бутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-трет-бутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-динеопентил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, 2-фенил-2-бензил-1,3-диметоксипропан, 2-циклогексил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропан.

Получение твердых компонентов а) и а) ¹ катализатора осуществляют, используя различные способы.

Например, галогенид магния (используют безводный, содержащий менее чем 1% воды), соединение титана, и электронодонорное соединение измельчают вместе в условиях, которые вызывают активацию галогенида магния; затем измельченный продукт подвергают взаимодействию один или более раз с избытком TiCl₄, при необходимости в присутствии электронодонора, при температуре в диапазоне от 80 до 135°C, и затем неоднократно промывают углеводородом (например, таким как гексан) до отсутствия ионов хлора в промывной жидкости.

Согласно другому способу безводный галогенид магния предварительно активируют известными способами и затем подвергают взаимодействию с избытком TiCl₄, содержащим электронодонорное соединение, и при необходимости алифатический, циклоалифатический, ароматический или хлорированный углеводородный растворитель (например, гексан, гептан, циклогексан, толуол, этилбензол, хлорбензол, дихлорэтан). В этом случае операцию также проводят при температуре в диапазоне от 80 ° до 135°C. Реакцию с TiCl₄ в присутствии или отсутствии донора электронов произвольно повторяют, и затем твердое вещество промывают гексаном, удаляя непрореагировавший TiCl₄.

Согласно другому способу аддукт MgCl₂•nROH (в частности, в форме шариков), где n равно обычно от 1 до 3, и ROH представляет спирт, такой как, например, этанол, бутанол, изобутанол, подвергают взаимодействию с избытком TiCl₄, содержащим электронодонорное соединение и при необходимости один из вышеупомянутых углеводородных растворителей. Первоначально температура реакции составляет от 0 до 25 °C, а затем повышается до 80-135 °C. По окончании реакции твердое вещество снова подвергают взаимодействию с TiCl₄ в присутствии или отсутствии электронодонора, затем отделяют и промывают углеводородом до отсутствия ионов хлора в промывной жидкости.

Согласно еще одному способу алкоголяты и хлоралкоголяты магния (хлоралкоголяты могут быть получены, в частности, как описано в патенте США N 4220554) подвергают взаимодействию с избытком TiCl₄, содержащим электронодонорное соединение, проводя реакцию в ранее описанных условиях.

Согласно другому способу комплексы галогенидов магния с алкоголятами титана (комплекс MgCl₂•2Ti(OC₄H₉)₄ является типичным примером) подвергают взаимодействию в растворе углеводорода с

избытком $TiCl_4$, содержащим электронодонорное соединение; выделившееся твердое вещество снова подвергают взаимодействию с $TiCl_4$ в присутствии или отсутствии донора электронов, и затем отделяют и промывают гексаном. Реакцию с $TiCl_4$ проводят при температуре в интервале от 80 до 130°C.

Модифицировать способ можно тем, что комплекс $MgCl_2$ и алкоголята титана подвергают взаимодействию в растворе углеводорода с полигидросилоксаном; выделившийся твердый продукт подвергают взаимодействию при 50°C с тетрахлоридом кремния, содержащим электронодонорное соединение; затем твердое вещество подвергают взаимодействию с избытком $TiCl_4$ в присутствии или отсутствии донора электронов при 80-130°C.

Независимо от конкретного способа получения после последней реакции с $TiCl_4$ в присутствии донора электронов, предпочтительно отделить полученное твердое вещество (например, путем фильтрации) и подвергнуть его взаимодействию с избытком $TiCl_4$ при температуре в диапазоне от 80 до 135°C, затем промывают его углеводородным растворителем.

Наконец, можно подвергнуть взаимодействию $TiCl_4$, взятый в избытке и содержащий донор электронов, с пористыми смолами, такими как частично сшитый стирол-дивинилбензол в форме шариков, или с пористыми неорганическими оксидами, такими как диоксид кремния и оксид алюминия, пропитанными растворами соединений магния или комплексов, растворимых в органических растворителях.

Пористые смолы, которые можно использовать, описаны в публикации заявки на европейский патент 344755.

Реакцию с $TiCl_4$ проводят при 80-100 °C. После отделения избытка $TiCl_4$ реакцию повторяют, и затем твердое вещество промывают углеводородом.

Используемое в вышеупомянутых реакциях молярное отношение $MgCl_2$ /донор электронов обычно варьирует в диапазоне от 4:1 до 12:1.

Электронодонорное соединение фиксируют на галогениде магния в количестве обычно в пределах от 1 до 20% молярных.

В частности, циклополиеновый 1,3-диэфир фиксируют на галогениде магния в количестве обычно в пределах от 5 до 20% молярных.

Для твердых компонентов а) и а¹) катализатора отношение Mg/Ti обычно находится в пределах от 30:1 до 4:1, для компонентов, нанесенных на смолы или на неорганические оксиды, отношение может различаться и обычно колеблется от 20:1 до 2:1.

Соединениями титана, которые могут быть использованы для получения а) и а¹) компонентов катализаторы, являются галогениды и галоидалкоголяты. Тетрахлорид титана является предпочтительным соединением. Удовлетворительные результаты можно также получить с тригалогенидами, особенно с $TiCl_3$ HR,

$TiCl_3$ ARA, и с галоидалкоголятами, такими как $TiCl_3 \cdot OR$, где R, например, является фенильным радикалом.

Вышеупомянутые реакции приводят к образованию галогенида магния в активной форме. Помимо этих реакций в литературе известны другие реакции, которые приводят к образованию галогенида магния в активной форме исходя из соединений магния, отличных от галогенидов.

Активная форма галогенидов магния, присутствующих в компонентах катализатора данного изобретения, идентифицируется в рентгеновском спектре каталитической компоненты, где основная интенсивность отражения, которая появляется в спектре неактивированных галогенидов магния (имеющих удельную поверхность менее чем 3 м²/г), более не наблюдается, но на ее месте появляется гало с положением максимума интенсивности, сдвинутым относительно положения основного рефлекса отражения, а основная интенсивность отражения имеет ширину полупика (ширина пика на половине высоты) по крайней мере на 30% больше, чем ширина полупика соответствующего отражения неактивированного галогенида Mg. Наиболее активными формами являются формы, в которых в рентгеновском спектре твердого компонента катализатора появляется гало.

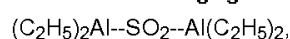
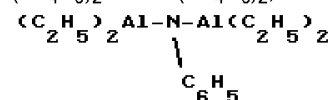
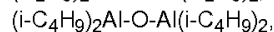
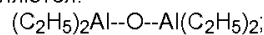
Среди галогенидов магния хлорид является предпочтительным соединением. В случае наиболее активных форм хлорида магния гало появляется в месте отражения, которое в спектре неактивированного хлорида магния расположено при межплоскостном расстоянии 2,56 Å

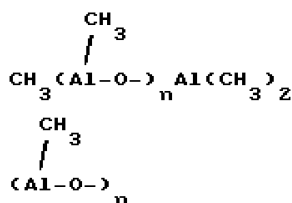
Из компонентов а) и а¹) катализатора путем взаимодействия с Al-алкильными соединениями получают катализаторы, которые могут быть использованы при полимеризации $CH_2=CHR$ олефинов, где R является водородом или алкильным радикалом с 1-6 углеродными атомами, или арильным радикалом, или смеси указанных олефинов или указанных олефинов и диолефинов.

Согласно настоящему изобретению используют внешний донор электронов с компонентом а¹) катализатора по крайней мере, когда последний отличается от компонента а) катализатора.

Al-алкильные соединения включают Al-триалкилы, такие как Al-триэтил, Al-триизобутил, Al-три-н-бутил, Al-триоктил. Возможно также использование неразветвленных или циклических Al-алкильных соединений, содержащих один или более атомов Al, связанных друг с другом с помощью атомов O, N или S.

Примерами указанных соединений являются:





где n - целое число от 1 до 20; $\text{AlR}_2\text{OR}'$ - соединения, в которых R' представляет собой $(\text{C}_6\text{-C}_{20})$ -арильный радикал, замещенный в положении 2 и/или 6, и R, представляет собой $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -алкильный радикал, и AlR_2H - соединения, в которых R представляет собой $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -алкильный радикал.

Al-алкильное соединение используют при соотношениях Al/Ti, находящихся в диапазоне от 1 до 1000.

Триалкильные соединения могут также использоваться в смесях с Al-алкил галогенидами, такими как AlEt_2Cl и $\text{AlEt}_{3/2}\text{Cl}_{3/2}$.

Полимеризацию олефинов осуществляют согласно известным способам в жидкой фазе из одного или более мономеров или раствора одного или более мономеров в алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе, или в газовой фазе, или также путем комбинирования стадий полимеризации в жидкой фазе и газовой фазы.

Температура (со)полимеризации обычно лежит в диапазоне от 0 до 150°C , в особенности от 60 до 100°C . Процесс проводят при атмосферном давлении или выше.

Катализаторы могут быть предварительно подвергнуты контакту с небольшими количествами олефинов (преполимеризация). Преполимеризация улучшает эксплуатационные характеристики катализаторов, а также морфологию полимеров.

Преполимеризацию осуществляют, поддерживая катализаторы в суспензии в углеводородном растворителе (например, гексане или гептане), добавляя олефин и проводя процесс при температурах в диапазоне от комнатной температуры до 60°C , получая при этом полимер в количестве, обычно превышающим вес катализатора в 0,5-3 раза. Преполимеризацию можно также осуществлять в жидком мономере при температурных условиях, указанных выше, и получая полимер в количествах, которые могут достигать 1000 г на 1 г каталитического компонента.

В том случае когда компонент катализатора подлежит использованию в стереорегулярной полимеризации олефинов, в частности пропилена, к Al-алкилу может быть добавлен внешний донор электронов, причем указанное внешнее электронодонорное соединение предпочтительно выбирают из группы, состоящей из соединений кремния, содержащих по крайней мере одну Si-OR связь (R = углеводородный радикал), 2,2,6,6-тетраметилпиперидина; 2,6-диизопропилпиперидина, эфиров карбоновых кислот, таких как этилпарацетат и этилбензоат, и ди- и полиэфиры.

Предпочтительно соединения кремния имеют формулу $\text{R}_n^4\text{Si}(\text{OR}^5)_{4-n}$, в которой n

равно 1 или 2, R^4 радикал или радикалы, одинаковые или отличные, представляют собой $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -алкильные, $(\text{C}_3\text{-C}_{12})$ -циклоалкильные, $(\text{C}_6\text{-C}_{12})$ -арильные, $(\text{C}_7\text{-C}_{12})$ -алкарильные или аралкильные радикалы,



радикалы, где R^6 и R^7 - одинаковые или отличные, и имеют такое же значение, как определено выше для R^4 , или связаны друг с другом с образованием циклической структуры; R^5 радикалы - одинаковые или различные и являются $\text{C}_1\text{-C}_6$ алкильными радикалами.

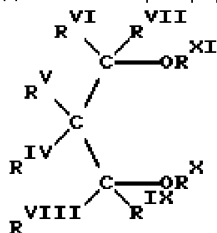
При необходимости радикалы от R^4 до R^7 могут содержать один или более галоидов, в частности Cl и F, в качестве заместителей атомов водорода.

Примерами указанных соединений являются:

- (трет-бутил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (циклогексил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (изопропил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (втор-бутил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (циклогексил)(метил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (циклопентил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (изопропил)(метил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (н-бутил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (изобутил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (фторбутил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-бутил)(метил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-амил)(метил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-гексил)(метил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (2-норборнил)(метил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-бутил)(циклопентил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (2-норборнил)(циклопентил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-бутил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (трет-бутил) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;
- (2-норборнил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (2-норборнил) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;
- (трет-гексил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (трет-гексил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (трет-бутил(2-метилпиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (трет-бутил)(3-метилпиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (трет-бутил)(4-метилпиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;
- (трет-гексил)(пиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-гексил)(пирролидинил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (метил)(3,3,3-трифторпропил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (изопропил)(3,3,3-трифторпропил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (н-бутил)(3,3,3-трифторпропил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (изобутил)(3,3,3-трифторпропил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (втор-бутил)(3,3,3-трифторпропил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (трет-бутил)(3,3,3-трифторпропил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (3,3,3-трифторпропил)(пиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (3,3,3-трифторпропил)(2-метилпиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (3,3,3-трифторпропил)(2-этилпиперидил) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
- (3,3,3-трифторпропил)(3-метилпиперидил)

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
 (3,3,3-трифторопропил)(4-метилпиперидил)
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;
 (3,3,3-трифторопропил) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$;

Примерами предпочтительных дизфиров, которые могут быть использованы в качестве внешних доноров электронов с каталитическим компонентом а), являются соединения общей формулы



где R^{IV} , R^{V} , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} и R^{IX} - одинаковые или различные, и представляет собой водород; неразветвленные или разветвленные $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ алкильные радикалы, $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ циклоалкильные, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ арильные, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ арилалкильные и алкарильные радикалы, при условии, что только один из R^{IV} и R^{V} может быть водородом; R^{X} и R^{XI} имеют те же самые значения, как R^{IV} и R^{V} , за исключением водорода, при условии, что когда радикалы от R^{V} до R^{IX} являются водородом и R^{X} и R^{XI} являются метилом, то R^{IV} не является метилом; кроме того, два или более R^{VI} до R^{XI} радикалов могут быть связаны с образованием циклической структуры.

Предпочтительно в вышеупомянутой формуле R^{X} и R^{XI} являются метилом и R^{IV} и R^{V} являются одинаковыми или различными, и их выбирают из группы, состоящей из изопропила; изобутила; трет-бутила; циклогексила; изопентила; циклогексилэтила; пентила; циклопентила; гептила; 1,5-диметилгексила; 3,7-диметилоктила; фенила; циклогексилметила; и пропила.

Конкретными примерами вышеупомянутых дизфиров являются:

2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан;
 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан;

2,2-диизопропил-1,3-диметоксипропан;
 2-изопропил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропан;

2,2-дифенил-1,3-диметоксипропан.
 Дополнительные примеры дизфиров, имеющих вышеупомянутую формулу, перечислены в публикации заявки на европейский патент N 362705.

Наиболее предпочтительными для использования в качестве внешних доноров электронов с каталитическим компонентом а) являются циклополиеновые 1,3-дизфиры.

Молярное отношение Al-алкильного соединения к внешнему донору электронов обычно находится в диапазоне от 5:1 до 100:1, и предпочтительно от 10:1 до 30:1 причем указанное отношение может быть шире, например от 0,5:1 до 100:1, во время преполимеризационной фазы.

Катализаторы находят конкретное применение при полимеризации $\text{CH}_2=\text{CHR}$ олефинов, в которых R означает алкил с 1-углеродными атомами или арильный радикал. В частности, указанные

катализаторы подходят для полимеризации пропилена или его сополимеризации с этиленом или другими α -олефинами.

Проводя полимеризацию в жидком мономере и ведя процесс при соотношениях Al/Ti ниже чем 50, можно получить благодаря высокой производительности катализаторов данного изобретения сверхчистые гомополимеры и сополимеры пропилена, применимые в области электроники (кондесаторный сорт).

Катализаторы настоящего изобретения также пригодны для производства полиэтиленов и сополимеров этилена с α -олефинами, таких как 1-бутен, 1-гексен, 1-октен.

Следующие примеры даны для иллюстрации изобретения, и они не ограничивают его объем.

За исключением особо оговоренных случаев, процентные содержания выражены по весу.

Скорость течения расплава (СТР) для полипропилена определяют согласно ASTM D1238, условие L.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют в тетрагидронафталине при 135 °C.

Для того чтобы определить фракцию, не растворимую в ксилоле при 25°C (н. к.), 2,5 г полимера растворяют при перемешивании в 250 мл ксилола при 135°C и через 20 мин раствор охлаждают до 25°C. Через 30 мин осажденный полимер фильтруют и сушат при пониженном давлении при 80°C до достижения постоянного веса.

Синтез 9,9-бис(гидрооксиметил)флюорена.

В 500-мл колбу в безводной атмосфере вводят последовательно 100 мл диметилсульфоксида (ДМСО), перегнанного на CaH, 8 г параформальдегида (превращенного в безводный при температуре окружающей среды и при давлении 2 торр в течение 8 ч), и 1,4 г этилата натрия, растворенного в 6 мл этанола.

После охлаждения суспензии с помощью бани со льдом (температура плавления смеси ДМСО/EtOH составляет 13 °C) при поддержании суспензии при перемешивании добавляют 100 мл раствора, 16 г флюорена в ДМСО на протяжении 30 с.

Через 3 мин от начала добавления раствора флюорена в ДМСО реакцию останавливают с помощью 1,5 мл 37%-ной HCl, и затем разбавляют 400 мл воды.

Смесь насыщают NaCl, и 9,9-бис(гидрооксиметил)флюорен экстрагируют этилацетатом. Органическую фазу затем обезвоживают с помощью Na_2SO_4 , и растворитель отгоняют. После кристаллизации из толуола получают 15,2 г продукта (выход 79%).

^1H -ЯМР спектр в CDCl_3 при 200 МГц и используя тетраметилсидан (TMC) в качестве внутреннего стандарта, выглядит следующим образом:

7,77 ппм дублет 2H ароматика
 7,62 ппм дублет 2H ароматика
 7,41 триплет 2H ароматика
 7,32 ппм триплет 2H ароматика
 3,99 ппм дублет 4H CH_2

0,25 ppm триплет 2H OH

Синтез 9,9-бис(метоксиметил)флюорена.

В 100-мл колбу вводят в атмосфере азота последовательно 30 мл тетрагидрофурана (ТГФ), 11,3 г 9,9-бис(гидроксиметил)флюорена и 31,1 мл CH_3I .

При перемешивании и при температуре окружающей среды добавляют 4 г NaH (60% по весу) в минеральном масле на протяжении 2 ч и 30 мин, и затем содержимое подвергают взаимодействию на протяжении 1 ч и 30 мин.

Непрореагировавший CH_3I извлекают при помощи дистилляции, и оставшееся содержимое разбавляют 100 мл воды; полученное всплывшее на поверхность твердое вещество отфильтровывают и сушат в вакууме при 40°C. Кристаллизацией из этанола получают 11,3 мг продукта (выход 90%).

^1H -ЯМР спектр в CDCl_3 при 200 МГц и используя тетраметилсилан (TMC) в качестве внутреннего стандарта, выглядит следующим образом:

7,75 ppm дублет 2H ароматиза
7,65 ppm дублет 2H ароматиза
7,39 триплет 2H ароматиза
7,29 ppm триплет 2H ароматиза
3,64 ppm синглет 4H CH_2
3,35 ppm синглет 2H CH_3

Пример 1.

В 500-мл цилиндрический стеклянный реактор, снабженный фильтрующим барьером, вводят при 0 °C 225 мл TiCl_4 , и при перемешивании на протяжении периода 15 мин 10,1 г (54 ммоль) микросфероидального $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, полученного как описано ниже.

По окончании добавления температуру поднимают до 70°C и вводят 9 моль 9,9-бис(метоксиметил)флюорена.

Температуру повышают до 100°C и через 2 ч с помощью фильтрации удаляют TiCl_4 . Добавляют 200 мл TiCl_4 и 9 ммоль 9,9-бис(метоксиметил)флюорена; спустя 1 ч при 120 °C содержимое снова отфильтровывают и следующие 200 мл TiCl_4 добавляют, продолжая обработку при 120 °C в течение еще одного часа; наконец, содержимое фильтруют и промывают при 60°C н-гептаном до отсутствия ионов хлора в фильтрате. Компонент катализатора, полученный таким способом, содержит: Ti = 3,5% по весу, 9,9-бис(метоксиметил)флюорен = 16,2% по весу.

Микросфероидальный $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получают следующим образом.

48 г безводного MgCl_2 , 77 г безводного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 830 мл керосина вводят в инертном газе и при температуре окружающей среды, в 2-литровый автоклав, снабженный турбиновой мешалкой и дренажной трубкой. Содержимое нагревают до 120°C при перемешивании, получая таким образом аддукт между MgCl_2 и спиртом, который плавится и остается смешанным с диспергирующим агентом. Давление азота внутри автоклава поддерживают при 15 атм. Дренажную трубку автоклава нагревают снаружи до 120°C с помощью обогревающего кожуха, трубка имеет внутренний диаметр 1 мм и длину 3 м от одного конца обогревающего кожуха до другого.

Затем смесь заставляют течь через трубу со скоростью приблизительно 7 м/с.

На выходе из трубки дисперсию собирают в 5-л сосуд при перемешивании, содержащий 2,5 л керосина и охлаждаемый снаружи при помощи кожуха, поддерживаемого при начальной температуре -40°C.

Конечная температура дисперсии составляет 0°C.

Шариковый твердый продукт, который составляет дисперсную фазу эмульсии, отделяют с помощью отстаивания и фильтрации, и затем промывают гептаном и сушат.

Все эти операции проводят в атмосфере инертного газа.

Получают 130 г $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в виде сферических твердых частиц с максимальным диаметром менее или равном 50 мкм.

Из получаемого таким образом продукта удаляют спирт при температурах, которые постепенно повышают от 50 до 100°C в токе азота до тех пор, пока содержание спирта не уменьшится до 2,1 моль на моль MgCl_2 .

В 4-литровый автоклав, предварительно продутый газообразным пропиленом при 70 °C в течение 1 ч, вводят при температуре окружающей среды и в токе пропилена 70 мл безводного н-гексана, содержащего 7 ммоль триэтилалюминия и 4 мг твердого компонента катализатора, приготовленного как описано выше. Автоклав закрывают, вводят 1,7 л водорода и 1,2 кг жидкого пропилена; приводят в движение мешалку, и температуру повышают до 70°C в течение 5 мин. После перемешивания в течение 2 ч при 70 °C перемешивание прерывают, удаляют незаполимеризовавшийся мономер, и содержимое охлаждают до температуры окружающей среды.

Из автоклава выгружают 380 г пропилена, причем указанный полипропилен имеет фракцию, не растворимую в ксилоле при 25 °C (н.к.) = 97,7%, и индекс расплава СТР = 4,5 г/10 мин. Выход полимера составляет 95000 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Пример 2.

Используют методику примера 1, за исключением того, что суспензию, вводимую в автоклав для полимеризации, готовят следующим образом: 70 мл безводного н-гексана, 7 ммоль триэтилалюминия, 5,3 мг твердого компонента катализатора, полученного как описано в примере 1, и 0,35 ммоль дициклопентилдиметоксисилана. Получают 403 г полипропилена, имеющего н.к. = 99% и индекс расплава СТР = 4,2 г/10 мин. Выход полимера составляет 76000 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Сравнительный пример 1.

Используя методику примера 1, но в этом случае для получения твердого компонента катализатора используют две аликвоты, равные 9 ммоль каждая, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана вместе 9,9-бис(метоксиметил)флюорена. Полученный таким образом твердый компонент катализатора содержит: Ti = 3,6% по весу; 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропа

$n = 12,7\%$ по весу.

Затем проводят полимеризацию, как описано в примере 1, используя 5,7 мг вышеупомянутого твердого компонента катализатора. Получают 400 г полипропилена, имеющего н.к.=98,0% и индекс расплава СТР = 5,1 г/10 мин. Выход полимера составляет 70000 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Сравнительный пример 2.

Используют методику примера 2, но в этом случае суспензию в гексане, вводимую в автоклав для полимеризации, получают следующим образом: 70 мл безводного н-гексана, 7 ммоль триэтилалюминия, 7,0 мг твердого компонента катализатора, приготовленного как описано в сравнительном примере 1, и 0,35 ммоль дициклопентилдиметоксисилана. Получают 350 г полипропилена, имеющего н.к. = 98,9% и индекс расплава СТР = 5,5 г/10 мин. Выход полимера составляет 50000 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Пример 3.

В автоклав, описанный в примере 1, предварительно продутый газообразным пропиленом при 70°C в течение 1 ч, при температуре окружающей среды вводят последовательно: 4,1 г этилена, 1,2 л жидкого пропилена, и 0,34 л водорода. Мешалку приводят в движение, температуру поднимают до 70°C в течение 5 мин, и с помощью стального шприца, поддавливаемого азотом, вводят суспензию, состоящую из 10 мл безводного н-гексана, 4 ммоль триэтилалюминия и 4 мг твердого компонента катализатора, полученного как описано в примере 1.

Перемешивание продолжают в течение 1,5 ч при 70°C и давлении 32,7 бар, подавая при этом смесь пропилен-этилен, содержащую 5,9 мол.% этилена. По окончании добавления перемешивание прерывают, удаляют незаполимеризовавшиеся мономеры, и содержимое охлаждают до температуры окружающей среды. Получают 600 г сополимера, имеющего содержание этилена 4% по весу, н.к. = 91,6% и характеристическую вязкость $[\eta] = 1,59$ дл/г. Выход сополимера составляет 150000 г сополимера пропилен-этилен/г твердого компонента катализатора.

Сравнительный пример 3.

Повторяют пример 3, но используя в этом случае 4,1 мг твердого компонента катализатора, полученного согласно сравнительному примеру 1 (использование 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана вместо 9,9-бис(метоксиметил)флюорена). Получают 420 г сополимера, имеющего содержание этилена 3,9% по весу, н.к. = 90,7% и характеристическую вязкость $[\eta] = 1,55$ дл/г. Выход сополимера составляет 102000 г сополимера пропилен-этилен/г твердого компонента катализатора.

Пример 4.

Повторяют пример 2, используя 5,2 мг твердого компонента катализатора примера 1, но в этом случае суспензия катализатора в гексане содержит 0,35 ммоль 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана вместо 0,35 ммоль

дициклопентилдиметоксисилана. Получают 314 г полипропилена, имеющего н.к. = 99,0%. Выход полимера составляет 60000 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 4.

Повторяют пример 1, но в этом случае для получения твердого компонента катализатора используют две аликвоты, равные 9 ммоль каждая, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропана вместо 9,9-бис(метоксиметил)флюорена.

Полученный продукт содержит: Ti = 2,8% по весу; 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан = 14,7% по весу. Используя 6,1 мг твердого компонента катализатора, получают 260 г полипропилена, имеющего н.к. = 96,9% и индекс расплава СТР = 4,9 г/10 мин. Выход полимера составляет 42600 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 5.

Повторяют пример 1, но в этом случае получают твердый компонент катализатора, используя две аликвоты, равные 9 ммоль каждая, 2,2-диизопентил-1,3-диметоксипропана вместе 9,9-бис (метоксиметил)флюорена. Продукт содержит: Ti = 2,6% по весу; 2,2-диизопентил-1,3-диметоксипропан = 17,6% по весу. Используя 7,3 мг твердого компонента катализатора, получают 332 г полипропилена, имеющего н.к. = 95,2% и индекс расплава СТР = 5,2 г/10 мин. Выход полимера составляет 45400 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 6.

Повторяют пример 1, но в этом случае получают твердый компонент катализатора, используя две аликвоты, равные 9 ммоль каждая, 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана вместо 9,9-бис (метоксиметил) флюорена. Продукт содержит: Ti = 3,2% по весу; 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропан = 13,2% по весу. Используя 6,5 мг твердого компонента катализатора, получают 261 г полипропилена, имеющего н.к. = 97,2% и индекс расплава СТР = 5,9 г/10 мин.

Выход полимера составляет 40200 г полипропилена/г компонента катализатора.

Пример 5.

В цилиндрический стеклянный реактор емкостью 500 мл, снабженный фильтрующим барьером, вводят при 0°C 225 мл $TiCl_4$ и при перемешивании в течение периода 15 мин, 10,1 г (54 ммоль) микросфероидального $MgCl_2 \cdot 2,1 C_2H_5OH$, полученного как описано в примере 1.

По окончании добавления устанавливают температуру 40°C и вводят 9 ммоль диизобутилфталата.

Температуру поднимают до 100°C в течение 1 ч, и перемешивание дополнительно продолжают в течение 2 ч. Затем $TiCl_4$ удаляют фильтрацией, добавляют 200 мл $TiCl_4$, продолжая перемешивание при 120 °C в течение еще одного часа. Наконец, содержимое фильтруют и промывают при 60 °C н-гептаном до исчезновения ионов хлора в фильтрате. Полученный таким образом компонент катализатора содержит: Ti = 3,3% по весу; диизобутилфталат = 8,2% по весу.

В 4-литровый автоклав, предварительно продутый газообразным пропиленом при

70 °С в течение 1 ч, вводят при температуре окружающей среды и в токе пропилена 70 мл безводного н-гексана, содержащего 7 ммоль триэтилалюминия и 0,35 ммоль 9,9-бис(метоксиметил) флюорена, и 10 мг твердого компонента катализатора, приготовленного как описано выше. Автоклав закрывают, вводят 1,7 л водорода и 1,2 кг жидкого пропилена; приводят в движение мешалку и температуру повышают до 70°С в течение 5 мин. После перемешивания в течение 2 ч при 70°С перемешивание прерывают, удаляют незаполимеризовавшийся мономер, и содержащее охлаждаются до температуры окружающей среды.

Из автоклава выгружают 450 г полипропилена, причем указанный полипропилен имеет фракцию, не растворимую в ксилоле при 25°С (н.к.) = 97,5%, и индекс расплава СТР = 5,0 г/10 мин. Выход полимера составляет 45000 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Сравнительный пример 7.

Повторяют пример 5, используя 8,9 мг твердого компонента катализатора примера 5, но в этом случае используют 0,35 ммоль 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием (вместо 9,9-бис(метоксиметил)флюорена). Получают 339 г полипропилена, причем указанный полипропилен имеет н.к. = 97,7% и индекс расплава СТР = 5,2 г/10 мин. Выход полимера составляет 38000 г полипропилена/г компонента катализатора.

Пример 6.

В цилиндрический стеклянный реактор емкостью 500 мл, снабженный фильтрующим барьером, вводят при 0°С 225 мл $TiCl_4$ и при перемешивании в течение периода 15 мин, 10,1 г (54 ммоль) микросфероидального $MgCl_2 \cdot 2.1 C_2H_5OH$, полученного как описано в примере 1.

По окончании добавления устанавливают температуру 70°С и вводят 9 ммоль 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметокси-пропана. Температуру поднимают до 100°С и через 2 ч $TiCl_4$ удаляют фильтрацией. Дополнительно добавляют 200 мл $TiCl_4$ и 9 ммоль 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана; после выдерживания при 120°С в течение одного часа содержимое снова фильтруют и добавляют еще 200 мл $TiCl_4$, продолжая обработку при 120°С в течение еще одного часа; наконец, содержимое фильтруют и промывают при 60°С н-гептаном до исчезновения ионов хлора в фильтрате. Полученный таким образом компонент катализатора содержит: Ti = 3,6% по весу; 2-изобутил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан = 12,7% по весу.

Проводя полимеризацию как описано в примере 5 и используя 9,7 мг описанного выше компонента катализатора, получают 484 г полимера, имеющего н.к. = 99% и индекс расплава СТР = 5,1 г/10 мин.

Выход полимера составляет 50000 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Пример 7.

Повторяют пример 6, но используя в этом

случае 5,3 мг твердого компонента катализатора примера 1.

Получают 371 г полипропилена, имеющего н.к. = 99,1% и индекс расплава СТР = 5,1 г/10 мин.

5 Выход полимера составляет 70000 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 8.

10 Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропана.

15 Используя 9,5 мг твердого компонента катализатора, получают 290 г полипропилена, имеющего н.к. = 97,0% и индекс расплава СТР = 5,6 г/10 мин. Выход полимера составляет 30500 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Сравнительный пример 9.

20 Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль 2-изопропил-2-изобутил-1,3-диметоксипропана.

25 Используя 10 мг твердого компонента катализатора, получают 353 г полипропилена, имеющего н.к. = 97,2% и индекс расплава СТР = 4,6 г/10 мин. Выход полимера составляет 35 300 г полипропилена/г твердого компонента катализатора.

Сравнительный пример 10.

30 Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль 2,2-диизопропил-1,3-диметоксипропана.

35 Используя 10,2 мг твердого компонента катализатора, получают 403 г полипропилена, имеющего н.к. = 98% и индекс расплава СТР = 5,1 г/10 мин. Выход составляет 39 500 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 11.

40 Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропана.

45 Используя 9,8 мг твердого компонента катализатора, получают 307 г полипропилена, имеющего н.к. = 95,2% и индекс расплава СТР = 5,1 г/10 мин. Выход составляет 31300 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 12.

50 Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропана.

55 Используя 8,7 мг твердого компонента катализатора, получают 347 г полипропилена, имеющего н.к. = 98,0% и индекс расплава СТР = 3,1 г/10 мин. Выход составляет 40000 г полипропилена/г компонента катализатора.

Сравнительный пример 13.

60 Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана.

Используя 9,1 мг твердого компонента катализатора, получают 297 г полипропилена, имеющего н.к. = 98,0% и индекс расплава СТР

= 3,8 г/10 мин. Выход составляет 32600 г полипропилена/г компонента катализатора.

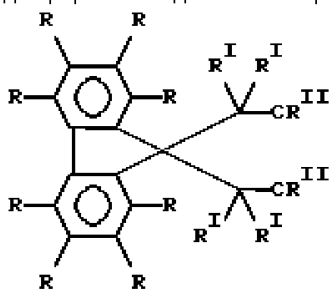
Сравнительный пример 14.

Сравнительный пример 7 повторяют, но в этом случае в качестве внешнего электронодонорного соединения с триэтилалюминием используют 0,35 ммоль, 2-дициклопентил-1,3-диметоксипропана.

Используя 9,6 мг твердого компонента катализатора, получают 385 г полипропилена, имеющего н.к. = 97,9% и индекс расплава СТР= 3,2 г/10 мин. Выход составляет 40100 г полипропилена/г компонента катализатора.

Формула изобретения:

1. Твердый компонент катализатора полимеризации олефинов, включающий галогенид магния в активной форме, нанесенное на него соединение титана, содержащее, по крайней мере, одну связь Ti-галлоид, и электронодонорное соединение, отличающийся тем, что электронодонорное соединение выбирают из циклополиеновых 1,3-диэфирных соединений общей формулы



где R, одинаковые или различные, представляют собой водород, галоген или C₁₋₂₀алкилрадикалы, линейные или разветвленные;

радикалы R^I, одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C₁₋₂₀алкилрадикалов, линейных или разветвленных;

радикалы R^{II}, одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C₁₋₂₀алкилрадикалов, линейных или разветвленных.

2. Твердый компонент катализатора по п.1, в котором циклополиеновый 1,3-диэфир выбирают из группы, включающей:

9,9-бис(метоксиметил)-2,3-бензофлуорен;
9,9-бис(метоксиметил)-2,3,6,7-дibenзофлуорен;

9,9-бис(метоксиметил)-2,7-диизопропилфлуорен;

3. Твердый компонент катализатора по п.1, где соединение титана выбрано из группы, состоящей из галогенидов и галоидалкоголятов.

4. Твердый компонент катализатора по п.3, где соединение титана представляет собой тетраалкоксид титана.

5. Твердый компонент катализатора по п.1, где циклополиеновый 1,3-диэфир присутствует в количествах, находящихся в пределах от 5 до 20 мол.%, по отношению к галогениду магния.

6. Твердый компонент катализатора по п.1, где отношение Mg/Ti составляет от 30:1 до 4:1.

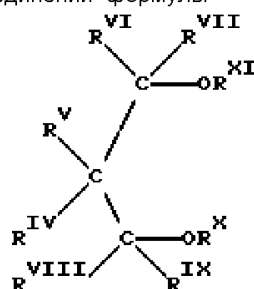
7. Катализатор для полимеризации олефинов, содержащий продукт реакции: а) твердого компонента катализатора, включающего галогенид магния в активной форме, нанесенное на него соединение

титана, содержащее, по крайней мере, одну связь Ti - галоид, и внутреннее электронодонорное соединение, с в) Al-алкильным соединением, и при необходимости, с) электронодонорным соединением, иным, чем циклополиеновые 1,3-диэфиры, отличающийся тем, что в качестве внутреннего электронодонорного соединения твердый компонент содержит циклополиеновый эфир с характеристиками, указанными в п.1.

8. Катализатор по п. 7, где Al-алкильным соединением б) является Al-триалкил.

9. Катализатор по п.7, где электронодонорное соединение с) выбрано из группы, состоящей из соединений кремния, содержащих, по крайней мере, одну Si-OR связь, где R означает углеводородный радикал, и эфиров карбоновой кислоты.

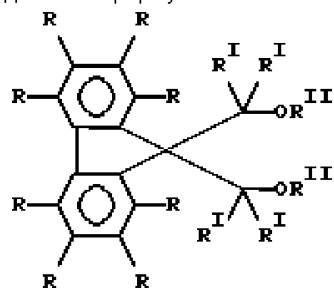
10. Катализатор по п.7, где электронодонорное соединение с) выбрано из соединений формулы



где R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII} и R^{IX}, одинаковые или различные, представляют собой водород, линейные или разветвленные C₁₋₁₈ алкильные радикалы, при условии, что только один из R^{IV} и R^V может быть водородом;

R^X и R^{XI} имеют те же самые значения, как R^{IV} и R^V, за исключением водорода, при условии, что когда радикалы R^V - R^{IX} являются водородом и R^X и R^{XI} являются метилом, то R^{IV} не является метилом; кроме того, два или более R^{VI} - R^{XI} радикалов могут быть связаны с образованием циклической структуры.

11. Катализатор полимеризации олефинов, содержащий продукт реакции: а) твердого компонента катализатора, включающего галогенид магния в активной форме, нанесенное на него соединение титана, содержащее, по крайней мере, одну связь Ti-галлоид и электронодонорное соединение; в) Al-алкильного соединения; с) циклополиенового 1,3-диэфира, причем циклополиеновый эфир выбран из соединений формулы



в которой радикалы R, одинаковые или различные, представляют собой водород, галоген или C₁₋₂₀алкилрадикалы, линейные или разветвленные;

радикалы R^I , одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C_{1-20} алкилрадикалов, линейных или разветвленных;

радикалы R^{II} , одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C_{1-20} алкилрадикалов, линейных или разветвленных.

12. Катализатор по п. 11, где циклополиеновый 1,3-диэфир с) выбран из группы, состоящей из:

9,9-бис(метоксиметил)-2,3-бензофлуорен;

9,9-бис(метоксиметил)-2,3,6,7-дibenзофлуорен;

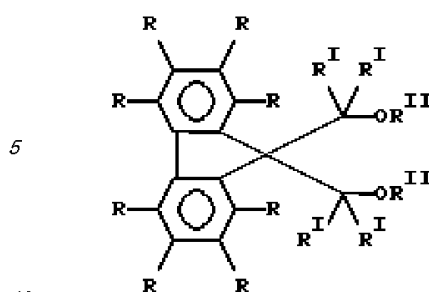
9,9-бис(метоксиметил)-2,7-дициклопентилфлуорен;

9,9-бис(метоксиметил)флуорен;

13. Катализатор по п.11, где Al-алкильным соединением является Al-триалкил.

14. Катализатор по п.11, где соединение титана, нанесенное на твердый компонент а') катализатора выбрано из группы, состоящей из галогенидов и галоидалкоголятов.

15. Катализатор по п.11, где электронодонорное соединение, нанесенное на твердый компонент катализатора а') представляет собой циклополиеновое 1,3-диэфирное соединение, выбранное из соединений формулы



где R, одинаковые или различные, представляют собой водород, галоген или C_{1-20} алкилрадикалы, линейные или разветвленные;

радикалы R^I , одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C_{1-20} алкилрадикалов, линейных или разветвленных;

R^{II} , одинаковые или различные, выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена или C_{1-20} алкилрадикалов, линейных или разветвленных.

16. Способ полимеризации $CH_2=CHR$ олефинов, в которых R представляет собой водород или алкильный радикал с 1 - 6 атомами углерода, или смесей указанных олефинов, или указанных олефинов и диолефинов, отличающийся тем, что указанный способ осуществляют в жидкой фазе в присутствии или отсутствии алифатического или ароматического углеводородного растворителя, или в газовой фазе, или путем комбинации стадий полимеризации в жидкой фазе и в газовой фазе, в присутствии катализатора по пп.7 и 11.