



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 232 766** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 F 17/00, C 08 F 210/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

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

(21), (22) Заявка: 2001113445/04, 22.10.1999

(24) Дата начала действия патента: 22.10.1999

(30) Приоритет: 23.10.1998 US 60/105,329
26.04.1999 US 60/131,067

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2003

(46) Дата публикации: 20.07.2004

(56) Ссылки: WO 9628840 19.09.1996. SOGA, KAZUO et al. Synthesis of a dinuclear ansa-Zirconocene catalyst having a biphenyl bridge and application to ethene polymerization. J. Mol. Catal. A.Chem. (1998), 128(1-3), 273-278.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 23.05.2001

(86) Заявка РСТ:
US 99/24944 (22.10.1999)

(87) Публикация РСТ:
WO 00/24793 (04.05.2000)

(98) Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой

(72) Изобретатель: РИКС Франсис С. (US)

(73) Патентообладатель:
ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС ИНК.
(US)

(74) Патентный поверенный:
Веселицкая Ирина Александровна

(54) **СВЯЗАННЫЕ МОСТИКАМИ МЕТАЛЛОЦЕНЫ, СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(57)

В изобретении описаны связанные мостиками металлоценовые каталитические комплексы с элементом группы 4, которые обладают достаточной растворимостью в алифатических растворителях благодаря которой они особенно эффективны в процессах полимеризации олефинов в растворе, вследствие чего создается возможность получать олефиновые сополимеры с высокими молекулярными массами при высокой каталитической активности, в особенности во время высокотемпературных реакций полимеризации. Описан способ полимеризации при получении этиленовых сополимеров, плотность которых составляет от примерно 0,850 до примерно 0,940 г/см³, включающий введение в условиях

полимеризации в растворе при реакционной температуре от равной или превышающей 160 до 250°C этилена и одного или нескольких сомономеров, способных к полимеризации внедрением, в контакт со связанными мостиком металлоценовым каталитическим комплексом, дериватизированным из двух вспомогательных лигандов, каждый из которых может быть независимо замещенным или незамещенным, где эти лиганды связаны ковалентным мостиком, содержащим один замещенный атом элемента группы 14, причем заместители этого атома элемента группы 14 включают арильные группы, по меньшей мере одна из которых содержит гидрокарбисилильный заместитель, и активирующего сокатализатора. 2 н. и 17 з.п. ф-лы, 4 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 232 766** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 17/00, C 08 F 210/02**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001113445/04, 22.10.1999

(24) Effective date for property rights: 22.10.1999

(30) Priority: 23.10.1998 US 60/105,329
26.04.1999 US 60/131,067

(43) Application published: 20.05.2003

(46) Date of publication: 20.07.2004

(85) Commencement of national phase: 23.05.2001

(86) PCT application:
US 99/24944 (22.10.1999)

(87) PCT publication:
WO 00/24793 (04.05.2000)

(98) Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov. I.A.Veselitskoj

(72) Inventor: RIKS Fransis S. (US)

(73) Proprietor:
EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK. (US)

(74) Representative:
Veselitskaja Irina Aleksandrovna

(54) **BRIDGE-BOUND METALLOCENES, METHOD FOR POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

FIELD: organometallic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention describes bridge-bound metallocene catalytic complexes with element of the group 4 of the Periodic system that elicit the sufficient solubility in aliphatic solvents and they show the high effectiveness in processes for polymerization of olefins in solution. This provides preparing olefin copolymers of high molecular mass with high catalytic activity being especially in high-temperature polymerization reactions. Invention describes a method for polymerization in preparing ethylene copolymers with density from about 0.850 to about 0.940 g/cm³. Method

involves addition of ethylene and one or some co-monomers able to the insertion polymerization under the polymerization conditions in solution at reaction temperature 160 C or that exceeding 160-250 C to contact with bridge-bound metallocene catalytic complex derived from two accessory ligands being each of that can be substituted or unsubstituted independently wherein these ligands are bound by covalent bridge comprising one substituted atom of element of the group 14 being substituents of this atom of element of the group 14 involve aryl groups being one of that comprises hydrocarbonylsilyl substituent and activating co-catalyst.

EFFECT: improved polymerization method.
19 cl, 5 tbl, 21 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к содержащим арилзамещенные мостики металлорганическим каталитическим соединениям, приемлемым для применения в процессах сополимеризации олефинов.

Предпосылки создания изобретения

Олефиновые полимеры, включающие звенья этилена и по меньшей мере одного или нескольких α -олефинов, а также одного или нескольких необязательных диолефинов, составляют большой сектор полиолефиновых полимеров, которые в настоящем описании упоминаются как "этиленовые сополимеры". Диапазон таких полимеров простирается от кристаллических полиэтиленовых сополимеров, таких как полиэтилен высокой плотности, плотность которого превышает $0,94 \text{ г/см}^3$, до слегка кристаллического полиэтилена, такого как линейный полиэтилен низкой плотности, плотность которого находится в пределах $0,915\text{--}0,94 \text{ г/см}^3$, до в значительной степени аморфных эластомеров с плотностью меньше $0,85 \text{ г/см}^3$ и относительно высокой молекулярной массой, охватывая новую область полукристаллических "пластомеров" с плотностью в пределах $0,915\text{--}0,86 \text{ г/см}^3$ и умеренной молекулярной массой. Так, в частности, этиленовые сополимерные пластомеры являются хорошо зарекомендовавшим себя в настоящее время классом промышленных полимеров, которые находят самое разнообразное применение, связанное с их уникальными свойствами, такими как эластомерные свойства и их термоокислительная устойчивость. Области применения пластомеров как обычных термопластичных полиолефинов включают получение пленок, покрытий для проводов и кабелей, модификацию полимеров, литье под давлением, изготовление вспененных материалов, обуви, листовых материалов, функционализированных полимеров и компонентов компаундов клеев и герметиков.

Синтезируемые в промышленных условиях этиленовые сополимеры традиционно получают полимеризацией по Циглеру-Натта с использованием каталитических систем, которые в значительной мере основаны на ванадии или титане. Более новые металлоценовые каталитические соединения привлекли к себе внимание благодаря легкости введения с их помощью более существенных количеств мономерных звеньев и возможности повысить полимеризационную активность. В US 5324800 описаны металлоцены, содержащие замещенные и незамещенные циклопентадиенильные лиганды, которые приемлемы для получения высокомолекулярных олефиновых полимеров, включая линейные этиленовые сополимеры низкой плотности с небольшим количеством α -олефиновых звеньев.

Полезность ионогенных катализаторов на основе металлоценов с мостиковыми связями при полимеризации олефинов описана в US 5408017 и 5767208, EP 0612768 и EP 0612769. Каждая из этих публикаций посвящена металлоценовым катализаторам с мостиковыми связями, приемлемым для проведения высокотемпературных процессов

сополимеризации олефинов. Мостиковые группы с одним замещенным углеродным атомом или метиленом для металлоценов, подходящих для катализаторов полимеризации олефинов, описаны в US 4892851, 5155080 и 5132381. В качестве особенно приемлемых указаны изопропилиденовые, моно- и диарилметиленовые группы.

Процессы полимеризации в растворе обычно проводят в алифатических растворителях, которые служат как для поддержания температурных профилей реакционной среды, так и для сольватирования получаемых полимерных продуктов. Однако те из содержащих арильные группы металлоценов, которые включают циклопентадиенильные производные и другие конденсированные или боковые арильные группы как заместители, в таких растворителях в лучшем случае плохо растворимы, и их, как правило, вводят в арильные растворители, такие как толуол. Таким образом, во время проведения процессов полимеризации в растворе в алифатических растворителях среда может быть загрязнена толуолом, который необходимо удалять для поддержания эффективности процесса и приведения как промышленных процессов получения, так и получаемых в результате продуктов в соответствие с требованиями безопасности для здоровья. По другому варианту относительно нерастворимые катализаторы можно вводить в процесс с применением суспензионных методов, но осуществление таких методов требует выполнения особых манипуляций и операций перекачивания, которые усложняют процесс и в существенной мере повышают затраты, связанные с конструктивным оформлением и работой установки промышленного масштаба. Низкая растворимость может стать недостатком также в случае, если в ходе проведения процесса предусмотрено осуществление какой-либо низкотемпературной стадии, такой, которая является типичной для адиабатических процессов, проводимых в зонах, находящихся под влиянием низкой температуры окружающей среды. Кроме того, другой проблемой может стать разделение или противодействие накапливающихся в рециркуляционной системе специальных растворителей для катализатора. Одновременно с этим существует большая потребность в создании средства для сохранения высоких молекулярных масс олефиновых полимеров с одновременным проведением процесса при экономически предпочтительной высокой реакционной температуре и высокой производительности по полимеру. Таким образом, необходимо создание металлоценового катализатора, который активен во время полимеризации при получении полиэтилена, в особенности при повышенных температурах, и который, тем не менее, обладает повышенной растворимостью в алифатических растворителях.

Краткое описание изобретения

Таким образом, объектом изобретения являются замещенные связанные мостиками каталитические комплексы, включающие сольбилизирующий ковалентный мостик, содержащий по меньшей мере один

гидрокарбисилильный заместитель. Он может быть охарактеризован как металлорганическое соединение с элементом группы 4, включающее два вспомогательных моноанионных лиганда, каждый из которых независимо может быть замещенным или незамещенным, где лиганды связаны ковалентным мостиком, содержащим один замещенный атом элемента группы 14, причем заместители этого атома элемента группы 14 включают арильные группы, по меньшей мере одна из которых содержит по крайней мере одну гидрокарбисилильную замещающую группу, достаточную для придания повышенной растворимости в алифатических растворителях. Кроме того, изобретение относится к способам полимеризации в растворе при получении этиленовых сополимеров, обладающих плотностью 0,850-0,940 г/см³, включающим введение в сверхкритических условиях или в условиях полимеризации в растворе при реакционной температуре 40-300°C этилена и одного или нескольких сомономеров, способных к полимеризации внедрением, в контакт с металлоценовым каталитическим комплексом, дериватизированным из А) металлоценового соединения, включающего ковалентный мостик, связывающий цикlopentadiенильный лиганд с другой вспомогательной анионной металлсодержащей лигандной группой, причем этот мостик содержит один замещенный атом элемента группы 14, заместители этого атома элемента группы 14 включают арильные группы, по меньшей мере одна из которых содержит по крайней мере одну гидрокарбисилильную замещающую группу формулы $R_n^2SiR_{3-n}^1$, где каждый из R^1 независимо друг от друга обозначает C_1-C_{20} гидрокарбильный, гидрокарбисилильный или гидрофторкарбильный заместитель, R^2 обозначает связывающую C_1-C_{10} группу между Si и арильной группой, а n обозначает 0, 1 или 2. Когда n обозначает 0, атом Si ковалентно связан непосредственно с углеродным атомом арильной группы.

Подробное описание изобретения

Связанные мостиками металлоценовые соединения по изобретению представляют собой такие соединения, которые содержат по одному замещенному атому углерода или кремния, связывающему мостиком два вспомогательных моноанионных лиганда, таких как замещенные и незамещенные цикlopentadiенилсодержащие (Cp) лиганды, и/или замещенные и незамещенные гетероатомсодержащие лиганды с элементами групп 13-16 и металлоценовыми металлическими центрами. Мостиковые заместители представляют собой замещенные арильные группы, причем эти заместители включают по меньшей мере один сольбилизирующий гидрокарбисилильный заместитель, находящийся у по меньшей мере одного из мостиковых заместителей арильной группы. Заместители, находящиеся у цикlopentadiенильных и/или гетероатомсодержащих лигандов, включают C_1-C_{30} гидрокарбильные, гидрокарбисилильные и гидрофторкарбильные группы как заместители одной или нескольких

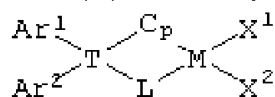
водородных групп этих лигандов или заместители у конденсированных ароматических колец цикlopentadiенильных колец. Ароматические кольца могут служить заместителями у цикlopentadiенильного лиганда и входят в состав инденильных и флуоренильных производных цикlopentadiенильных групп и их гидрированных вариантов. К ним, как правило, можно отнести один или несколько ароматических кольцевых заместителей, выбранных из линейных, разветвленных, циклических, алифатических, ароматических групп или групп смешанного строения, включая конденсированные кольцевые и боковые радикалы. Их примеры включают метил, изопропил, н-пропил, н-бутил, изобутил, третичный бутил, неопентил, фенил, н-гексил, циклогексил, бензил и адамантил. Принимая во внимание цели данной заявки на патент, понятие "углеводородный" или "гидрокарбильный" использовано применительно к тем соединениям или группам, которые обладают по существу углеводородными характеристиками, но необязательно включают не больше 10 мол. % неуглеродных атомов, таких как атомы бора, кремния, кислорода, азота, серы и фосфора. Кроме того, это понятие использовано как охватывающее гидрофторкарбильные замещающие группы. Примерами "гидрокарбисилила" служат, хотя ими их список не ограничен, дигидрокарбил- и тригидрокарбисилилы, среди которых предпочтительны C_1-C_{30} гидрокарбильные, гидрокарбисилильные и гидрофторкарбильные заместители для фенильных мостиковых групп. Гидрокарбисилильный заместитель отвечает формуле $P_n'SiR_{3-n}$, где каждый из R' независимо друг от друга обозначает C_1-C_{20} гидрокарбильный, гидрокарбисилильный или гидрофторкарбильный заместитель, R'' обозначает связывающую C_1-C_{10} группу между Si и арильной группой, а n обозначает 0 или 1, каждый R' может также представлять собой линейный или разветвленный алкильный C_1-C_6 заместитель.

Каталитическим соединением может служить гафнийсодержащее металлорганическое соединение, а замещенным атомом элемента группы 14 может быть углеродный атом. Кроме того, каталитическим соединением может быть бициклопентадиенильное гафнийсодержащее металлорганическое соединение, включающее по меньшей мере один незамещенный цикlopentadiенильный или инденильный лиганд и/или один замещенный конденсированными ароматическими кольцами цикlopentadiенильный лиганд. Замещенный конденсированными ароматическими кольцами цикlopentadiенильный лиганд может представлять собой замещенный или незамещенный флуоренильный лиганд.

Описание гетероатомсодержащих катализаторов можно найти в WO 92/00333. В объеме настоящего описания применительно к понятиям "циклопентадиенильный", "инденильный" и "флуоренильный" рассматривается, кроме того, возможность использования гетероатомсодержащих колец или конденсированных колец, в которых одно

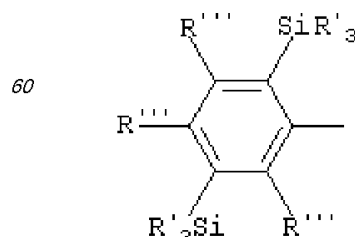
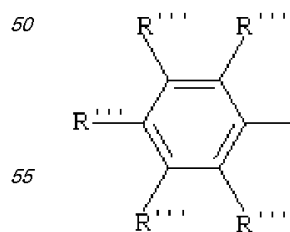
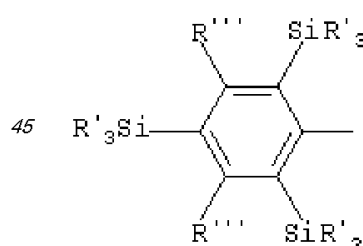
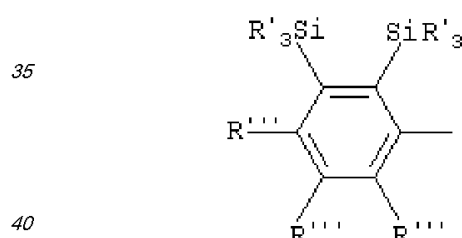
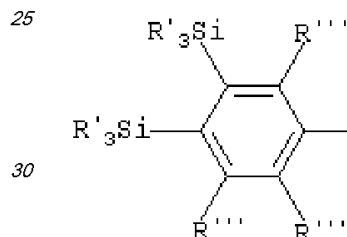
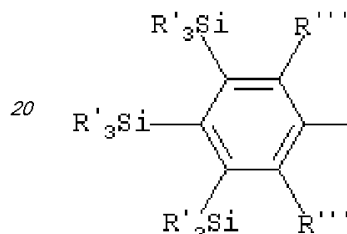
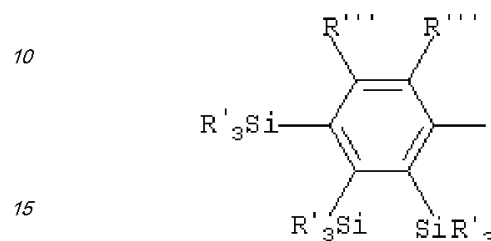
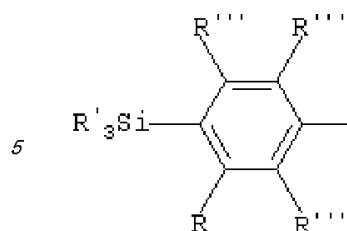
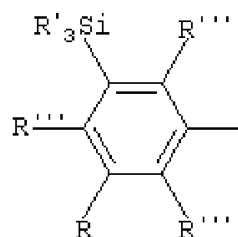
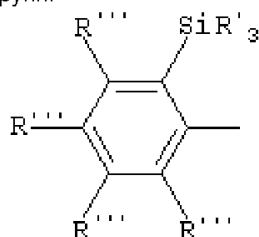
из углеродных колец замещает неуглеродный атом группы 13, 14, 15 или 16 (см., например, описание предпосылок создания изобретений и сущность изложенного в целом заявок WO 98/37106, имеющей общую дату приоритета с заявкой США серийный номер 08/999214, поданной 29.12.97, и WO 98/41530, имеющей общую дату приоритета с заявкой США серийный номер 09/042378, поданной 13.03.98, причем в соответствии с существующей в США патентной практикой они обе включены в настоящее описание в качестве ссылок).

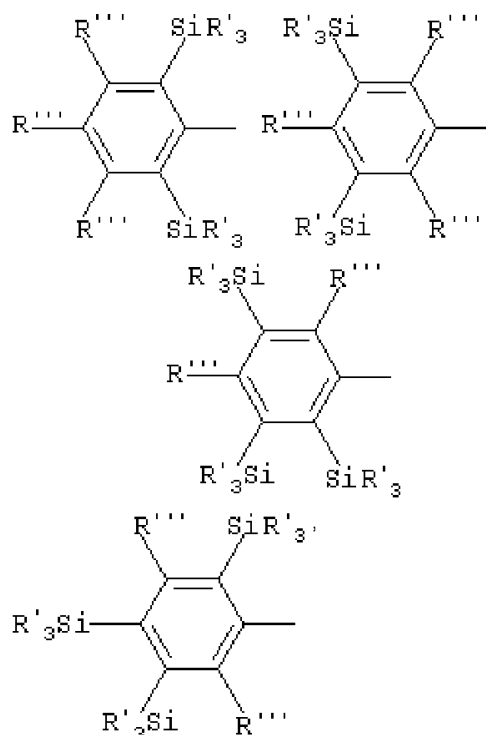
В общем виде эти соединения могут быть проиллюстрированы следующим образом:



где Cp обозначает замещенный или незамещенный

циклопентадиенилсодержащий вспомогательный лиганд, L имеет значения, которые независимо выбирают из Cp лигандов, как они представлены выше, или обозначает замещенный или незамещенный лиганд с гетероатомом элемента групп 13-16, T обозначает мостиковую группу, содержащую атом элемента группы 14, Ar¹ и Ar² обозначают замещенные арильные группы, которые могут быть одинаковыми или разными, M обозначает атом металла групп 3-6, а X¹ и X², которые одинаковы или различны, обозначают подвижные лиганды, которые способны отщепляться для активации и приемлемы для внедрения олефинового звена или способны к алкилированию таким образом, что могут отщепляться и приемлемы для внедрения олефинового звена. Понятие "вспомогательный лиганд" используют для обозначения объемистых моноанионных лигандов, стабилизирующих металлический центр, с которым они связаны, против реакции окисления (т.е. против разрыва связи лиганда в результате химической реакции), а понятие "подвижный лиганд" относится к лигандам, которые могут быть легко замещены, отделены или удалены от металлического центра, с которым связаны. Для иллюстративных целей значения Ar¹ и Ar² могут быть независимо выбраны из следующих групп:

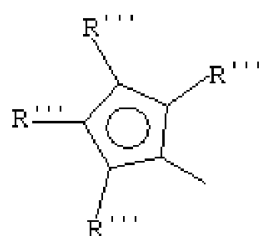
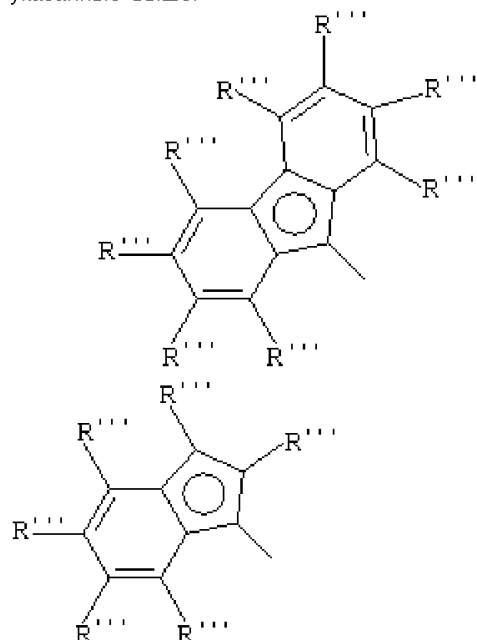




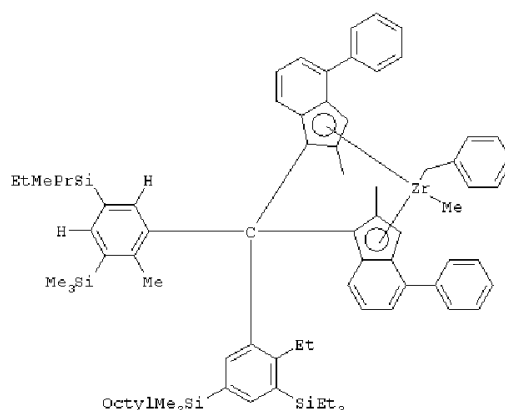
где любой R' независимо друг от друга обозначает любую из приведенных ниже групп, за исключением H , любой R''' независимо друг от друга обозначает любую из приведенных ниже групп:

..	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_2H_7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2$
CH_2	$\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	C_2H_6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_3\text{H}_7$
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_3$	C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_4\text{H}_9$
$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_4$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)_3$	C_4H_8	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}(\text{CH}_3)_4$	C_4H_6	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	C_4H_4	$\text{OC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_2$	

S_p и L каждый независимо друг от друга может обозначать любой из приведенных ниже лигандов, где R''' имеет значения, указанные выше.



X и X² каждый может независимо друг от друга обозначать любую из групп, перечисленных для значений R^{'''}, плюс любую из следующих групп: Cl, Br, I, -NHR^{'''}, -N(R^{'''})₂ или -OR^{'''}, где X¹ и X² могут быть, кроме того связаны между собой с образованием бидентатного лиганда, такого как циклоалифатический гидрокарбилбидентатный лиганд или циклоалкенильный гидрокарбилный лиганд. Иллюстративным примером является



где Me обозначает метил, Et обозначает этил, а Octyl обозначает октил.

Конкретные примеры связанных мостиками гафниевых катализаторов включают те, которые дериватизированы из следующих продуктов: комплексы на инденильной основе, такие как изомеры и смеси

ди(пара-триэтилсилилфенил)метиленбис(инденил)гафнийдиметила,
ди(пара-триметилсилилфенил)метил-енбис(инденил)гафнийдиметила,
ди(пара-три-н-пропилсилилфенил)метиленбис(инденил)гафнийдиметила,
(пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(флуоренил)(инденил)гафнийдиметила,

(пара-триэтилсилилфенил)(пара-метилфенил)
метилен(флуоренил)(инденил)гафнийдиметил
а.

ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-дигет-бутилфлуоренил)(инденил)-гафнийдиметила.

(пара-триметилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)

(пара-триэтилсилилфенил)-(пара-н-бутилфенил)метиленбис(тетрагидроинденил)гафнийдибензила и

ди(пара-триэтилсилилфенил)метиленбис(тетрагидроинденил)гафнийдиметила.

Подобным же образом примеры соединений циркония включают ди(пара-триэтилсилилфенил)метиленбис(инденил)цирконийдиметил, ди(пара-триметилсилилфенил)метиленбис(инденил)цирконийдиметил, ди(пара-три-*n*-пропилси-лилфенил)метиленби

с(инденил)циркониийдиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(флуоренил)(инденил)циркониийдиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-метилфенил)метилен(флуоренил)(инденил)циркониийдиметил, ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(инденил)циркониийдиметил, (пара-триметилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(инденил)циркониийдиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)этиленбис(тетрагидроинденил)циркониийдобензил и ди(пара-триэтилсилилфенил)метиленбис(тетрагидроинденил)циркониийдиметил. Другими предпочтительными цирконииметаллоценами, которые могут быть использованы при получении соединений с солюбилизирующими мостиковыми группами в соответствии с настоящим изобретением, являются те, которые описаны в совместно рассматриваемой заявке США серийный номер 09/251819, поданной 17 февраля 1999 г., и его аналоге WO 99/41294, причем эти каталитические структуры и способ полимеризации в растворе, которые представлены вместе с ними, особенно приемлемы для выполнения настоящего изобретения и включены в настоящее описание согласно принятой в США патентной практике в качестве ссылок.

Особенно приемлемые комплексы на циклопентадиенильной основе представляют собой соединения, изомеры или смеси (пара-триметилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метилен(флуоренил)(циклопентадиенил)гафнийдиметила, ди(пара-триметилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)гафнийдиметила, ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)гафнийдиметила, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)гафнийдиметила и -добензила, ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-диметилфлуоренил)(циклопентадиенил)гафнийдиметила и -добензила. Цирконоценовыми аналогами являются (пара-триметилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метилен(флуоренил)(циклопентадиенил)циркониийдиметил, ди(пара-триметилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)циркониийдиметил, ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)циркониийдиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)циркониийдиметил и -добензил, ди(пара-три-этилсилилфенил)метилен(2,7-диметилфлуоренил)(циклопентадиенил)циркониийдиметил и -добензил. Было установлено, что в соответствии с изобретением особенно эффективны замещенные содержащие мостики соединения, такие как те асимметричные соединения, которые перечислены выше.

Подобным же образом примеры соединений титана включают ди(пара-триэтилсилилфенил)метиленбис(инденил)титандиметил, ди(пара-триметилсилилфенил)метиленбис(инденил)титандиметил, ди(пара-три-н-пропилсилилфенил)метиленбис(инденил)титандиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(флуоренил)(инденил)титандиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-метилфенил)метилен(флуоренил)(инденил)титандиметил, ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(инденил)титандиметил, (пара-триметилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(инденил)титандиметил, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метиленбис(тетрагидроинденил)титандибензил и ди(пара-триэтилсилилфенил)метиленбис(тетрагидроинденил)титандиметил.

Особенно приемлемые комплексы на циклопентадиенильной основе представляют собой соединения, изомеры или смеси (пара-триметилсилилфенил)(пара-н-бутилфенил)метилен(флуоренил)(циклопентадиенил)титандиметила, ди(пара-триметилсилилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)титандиметила, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(2,7-дитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)титандиметила или -добензила и ди(пара-триэтилсилилфенил)метилен(2,7-дидитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)титандиметила, (пара-триэтилсилилфенил)(пара-трет-бутилфенил)метилен(2,7-дидитрет-бутилфлуоренил)(циклопентадиенил)титандиметила или -добензила.

Так, в частности, что касается металлоценовых соединений с мостиковой связью, то повышение степени замещения замещенного ароматическими конденсированными кольцами лиганда Cp может оказаться эффективным для увеличения молекулярной массы; примерами таких групп являются 2,7-диметилфлуоренильная, 2,7-дидитрет-бутилфлуоренильная и 2,7-метилфенилфлуоренильная. Предпочтительные заместители флуоренильных и инденильных радикалов (II) в металлоценовых соединениях обычно включают два или большее число C₁-C₃₀гидрокарбильных и гидрокарбилсилильных заместителей кольцевых водородных атомов в по меньшей мере одном 6-членном конденсированном кольце, предпочтительнее в обоих в случае флуоренильного радикала.

Связанные мостиком металлоценовые соединения в соответствии с изобретением могут быть активированы для катализа полимеризации любым путем, которого достаточно для возможности координационной или катионной полимеризации. Для координационной полимеризации это может быть достигнуто, когда существует возможность для отделения одного лиганда и либо допускаемого другим внедрения ненасыщенного мономера, либо такого же отделения для замещения

лигандом, который допускает внедрение ненасыщенного мономера (подвижные лиганды), например алкильным, силильным или гидридным. Приемлемы традиционные для области координационной полимеризации активаторы, такие, которые, как правило, включают кислоты Льюиса, в частности алюмоксановые соединения, и ионизирующие анионоактивные соединения-предшественники, которые способны к такому отщеплению, вследствие которого ионизируется связанный мостиком металлоценовый металлический центр в катионе и образуется уравнивающий некоординационный анион.

Алкилалюмоксаны и модифицированные алкилалюмоксаны приемлемы как каталитические активаторы, в частности для металлсодержащих соединений по изобретению, включающих галогенидные лиганды. Алюмоксановый компонент, который может быть использован как каталитический активатор, как правило, представляет собой олигомерное соединение алюминия, отвечающее формуле $(R''-Al-O)_n$, которое является циклическим соединением, или $R''(R''-Al-O)_nAlR''_2$, которое является линейным соединением. В этой общей формуле алюмоксана R'' обозначает независимо алкильный C_1-C_{10} радикал, например метил, этил, пропил, бутил или пентил, а n обозначает целое число 1-50. В наиболее предпочтительном варианте R'' обозначает метил, а n обозначает по меньшей мере 4. Алкилалюмоксаны могут быть получены по различным методам, известным в данной области техники. Так, например, алюминийалкил можно обрабатывать водой, растворенной в инертном органическом растворителе, или можно вводить в контакт с гидратной солью, такой как гидратированный сульфат меди, суспендированный в инертном органическом растворителе, с получением алюмоксана. Однако в обычном процессе получения в результате реакции алюминийалкила с ограниченным количеством воды образуется смесь линейного и циклического разновидностей алюмоксана. Предпочтительны метилалюмоксан и модифицированные метилалюмоксаны. Для получения дополнительных сведений следует обратиться к US 4665208, 4952540, 5041584, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031 и EP A1-0561476, EP B1-0279586, EP A-0516476, EP A1-0594218 и WO 94/10180, причем каждый из них в соответствии с принятой в США патентной практикой включен в настоящее описание в качестве ссылки.

Когда активатором является алюмоксан, предпочтительное молярное соотношение между соединением переходного металла и активатором составляет 1:2000-10:1, более предпочтительно 1:500-10:1, еще предпочтительнее 1:250-1:1, а наиболее предпочтительно 1:100-1:1.

Понятием "некоординационный анион" принято обозначать анион, который либо не образует с металлическим катионом координационной связи, либо анион, который всего лишь слабо координирован с ним, вследствие чего он остается достаточно подвижным для того, чтобы быть

замещенным нейтральным основанием Льюиса, таким, как олефиново- или ацетиленово-ненасыщенный мономер. В соответствии с изобретением приемлем любой комплекс, который способен уравнивать катионный заряд без создания препятствий или помех полимеризации олефинов, включая как неспособность взаимодействовать с металлоценовыми катионами с тем, чтобы им сообщать нейтральность, так и сохранять достаточную подвижность для того, чтобы они обладали замещаемостью по месту полимеризации олефиновыми мономерами. Как правило, такие комплексы основаны на ионогенных солях или нейтральных кислотах Льюиса с металлоидными или металлическими элементами групп 8-14, в частности с атомами бора или алюминия, у которых имеются замещенные арильные группы, которые замещены таким образом, чтобы создавать пространственные или электронные затруднения для окисления комплексов из-за взаимодействия переходного металла как центра с арильными группами, связанными с атомами элементов группы 13. Кроме того, приемлемы цвиттерионные комплексы элементов группы 13, включающие как катионные, так и анионные заряды, когда удовлетворяются вышеупомянутые функциональные требования.

В данной области техники известны и другие подходящие анионы, которые приемлемы для использования в сочетании с металлоценовыми катализаторами по изобретению [см., например, US 5278119 и обзорные статьи S.H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", Chem.Rev., 93, 927-942 (1993) и C.A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", Acc.Chem.Res., 31, 133-139 (1988)].

Конкретные описания ионогенных катализаторов, таких, которые включают переходный металл в качестве катиона и некоординационный анион, приемлемых для координационной полимеризации, представлены в US 5064802, 5132380, 5198401, 5278119, 5321106, 5347024, 5408017, 5599671 и в WO 92/00333, 93/14132 и 97/35893. В них речь идет о предпочтительном методе получения, при осуществлении которого металлоцены протонируют такими некоординационными анионоактивными предшественниками, что протонированием у атома переходного металла отщепляют алкильную, алкенильную или гидридную группу, благодаря чему их делают как катионоактивными, так и с зарядом, уравниваемым некоординационным анионом.

Эффективно также применение ионизирующих ионогенных соединений, не содержащих активного протона, но способных образовывать как металлоценовый катион, так и некоординационный анион (иллюстрирующие примеры ионогенных соединений представлены в EP A-0426637, A-0573403 и US 5387568). Реакционноспособные катионы ионизирующих ионогенных соединений, отличных от кислот Бренстеда, включают ферроцениевые, серебряные, тропилиевые,

трифенилкарбениевые и триэтилсилилиевые катионы, а также атомы щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как натриевый, магниевый и литиевый катионы. Дополнительный класс некоординационных анионоактивных предшественников, приемлемых для использования в соответствии с настоящим изобретением, составляют гидратированные соли, содержащие в качестве катионов атомы щелочных металлов и щелочноземельных металлов и некоординационные анионы, как они представлены выше. Гидратированные соли могут быть получены реакцией соли металлический катион/некоординационный анион с водой, например гидролизом технически доступного или легко синтезируемого продукта $\text{LiB}(\text{pfr})_4$, в результате чего получают $[\text{Li} \cdot \text{xH}_2\text{O}] [\text{B}(\text{pfr})_4]$, где (pfr) обозначает пентафторфенил или перфторфенил.

Может быть использован или в некоординационном анионе может содержаться любой металл или металлоид, способный образовывать координационный комплекс, который стоек к деградации водой (или другими кислотами Бренстеда или Льюиса). Приемлемые металлы включают, хотя ими их список не ограничен, алюминий, золото, платину и т.п. Приемлемые металлоиды включают, хотя ими их список не ограничен, бор, фосфор, кремний и т.п. Описания некоординационных анионов и их предшественников представлены в документах, перечисленных в предыдущих абзацах, в соответствии с принятой в США патентной практикой и включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В еще одном способе получения активных полимеризационных катализаторов по настоящему изобретению применяют ионизирующие анионоактивные предшественники, которые первоначально представляют собой нейтральные кислоты Льюиса, но во время реакции ионизации с соединениями по изобретению образуют металлоценовый катион и некоординационный анион. Так, например, в результате воздействия трис(пентафторфенил)бора отщепляется гидрокарбилный, гидридный или силильный лиганд с образованием металлоценового катиона и некоординационного аниона (иллюстрирующие примеры см. в EP A-0427697 и A-0520732; см. также способы и соединения, представленные в EP A-0495375). Аналогичным образом описание некоординационных анионов и их предшественников, представленное в этих документах, в соответствии с принятой в США патентной практикой включено в настоящее описание в качестве ссылки.

Когда подвижные лиганды X^1 и X^2 не являются гидридными, гидрокарбилными или силилгидрокарбилными, такими как хлоридные, амидные и алкоксидные лиганды, и не обладают способностью к дискретному ионизирующему отщеплению под влиянием ионизирующих анионоактивных предшественников соединений, эти лиганды X можно подвергать превращению посредством известных реакций алкилирования с металлорганическими соединениями, такими как гидриды и алкилы лития и алюминия, алкилалюмоксаны, реактивы Гриньяра и т.д.

(аналогичные способы проведения реакции алюминийалкильных соединений с диглоидзамещенными металлоценовыми соединениями перед или одновременно с добавлением активирующих предшествующих соединений с некоординационным анионом описаны в EP A-0500944, A1-0570982 и A1-0612768).

Предпочтительные по изобретению активирующие сокаталитические предшествующие ионизирующие соединения включают комплексы с элементом группы 13, содержащие по меньшей мере по два галоидированных ароматических лиганда, такие как галоидированные тетрафенилборные и -алюминиевые соединения, примеры которых приведены в упомянутых описаниях известного уровня техники. Предпочтительные ароматические лиганды состоят из легко доступных фенилов и полициклических ароматических углеводородных остатков и ароматических кольцевых конгломератов, в которых два или большее число колец (или конденсированных кольцевых систем) связаны непосредственно друг с другом или находятся вместе. Эти лиганды, которые могут быть одинаковыми или различными, ковалентно связаны непосредственно с металлическим/металлоидным центром. В предпочтительном варианте арильные группы представляют собой галоидированные, предпочтительно фторированные, тетраарильные анионные комплексы с элементом 13-й группы, включающие по меньшей мере по одному конденсированному полициклическому ароматическому углеводородному остатку или боковому ароматическому кольцу. Примерами галоидированных лигандов являются также те арильные лиганды, которые содержат фторированные алкильные группы. Примерами арильных лигандов служат инденильные, нафтильные, антрацильные, гепталенильные и дифенильные лиганды (см. совместно рассматриваемую заявку США серийный номер 09/261627, поданную 3 марта 1999 г., и ее аналог WO 99/45042, в соответствии с принятой в США патентной практикой включенные в настоящее описание в качестве ссылок).

Особенно предпочтительны те сокаталитические комплексы для процессов полимеризации в растворе, которые растворимы в алифатических растворителях благодаря либо замещению лигандов с элементами группы 13, либо замещению катионов предшественников (см., например, US 5502017 и WO 97/35893). Когда катионным фрагментом ионогенного предшественника некоординационного катиона является остаток кислоты Бренстеда, такой как протоны, или остатки протонированных оснований Льюиса (исключая воду), или остаток восстанавливаемой кислоты Льюиса, такой как ферроцениевый и серебряный катионы, или атомы щелочных металлов и щелочноземельных металлов как катионы, такие как натриевый, магниевый и литиевый катионы, молярное соотношение между переходным металлом и активатором может быть любым, но предпочтительно 10:1-1:10, более предпочтительно 5:1-1:5, еще более предпочтительно 2:1-1:2, а наиболее предпочтительно 1,2:1-1:1,2, причем самое

предпочтительное равно 1:1.

Таким образом, подходящие для координационной и карбокатионной полимеризации активные каталитические комплексы могут быть получены активацией традиционными металлоценовыми активаторами, как правило, алкилалюмоксанами, и ионизирующими галоарилборными или -алюминиевыми соединениями, в данной области техники известными. Таким образом, активные катализаторы представляют собой каталитически активные компоненты, включающие комплексы, дериватизированные из металлоценовых соединений по изобретению, содержащих солюбилизирующий мостик, связывающий между собой вспомогательные лиганды в соответствии с изобретением, и активирующие сокаталитические соединения.

Каталитические комплексы по изобретению могут быть использованы при полимеризации ненасыщенных мономеров, которые общеизвестны как способные полимеризоваться либо в условиях координационной полимеризации, либо в условиях катионной полимеризации. Такие условия хорошо известны и включают полимеризацию в растворе, полимеризацию в сверхкритической фазе, суспензионную полимеризацию и газофазную полимеризацию под низким, средним и высоким давлением. Катализатор по изобретению можно наносить на подложку, как таковой он особенно эффективен при осуществлении известных методов полимеризации с применением неподвижного слоя, подвижного слоя, псевдооживленного слоя или в суспензионных процессах, проводимых в одном или ряде последовательно или параллельно размещенных реакторов; его дополнительное преимущество состоит в повышенной растворимости, которая может быть использована в процессах каталитического синтеза, в которых можно уменьшить количество вводимого толуола или исключить применение средств для перекачивания шлама.

При применении катализаторов по изобретению каталитическая система в целом обычно дополнительно включает одно или несколько металлоорганических соединений. Такое название соединений в настоящей заявке и прилагаемой формуле изобретения использовано для обозначения включительно тех соединений, которые эффективны при удалении из реакционной среды полярных примесей и для повышения каталитической активности. Примеси могут быть неумышленно введены вместе с компонентами реакции полимеризации, в частности с растворителем, мономерными и каталитическими исходными материалами, и оказывать нежелательное влияние на активность и стабильность катализатора. Результатом может являться снижение или даже устранение каталитической активности, в частности при активации каталитической системы ионизирующими анионоактивными предшественниками. Полярные примеси или каталитические яды включают воду, кислород, металлсодержащие примеси и т.д. В предпочтительном варианте перед их загрузкой в реакционный сосуд

предпринимают некоторые меры, состоящие, например, в химической обработке или осуществлении методов осторожного разделения после или во время синтеза или получения различных компонентов, но для проведения собственно процесса полимеризации обычно все-таки используют некоторые незначительные количества металлоорганического соединения.

Как правило, этими соединениями служат металлоорганические соединения, такие как металлоорганические соединения с элементами 13-й группы, представленные в US 5153157, 5241025, WO 91/09882, 94/03506, и 93/14132, и те, которые представлены в WO 95/07941. Примеры соединений включают триэтилалюминий, триэтилборан, триизобутилалюминий, метилалюмоксан и изобутилалюмоксан. Для сведения к минимальному нежелательного взаимодействия с активным катализатором предпочтительны те соединения, у которых имеются объемистые или линейные гидрокарбильные C_6 - C_{20} заместители, ковалентно связанные с металлическим или металлоидным центром. Примеры включают триэтилалюминий, но более предпочтительны объемистые соединения, такие как триизобутилалюминий, триизопенилалюминий, и длинноцепочечные линейные алкилзамещенные соединения алюминия, такие как три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий и три-н-додецилалюминий. Когда в качестве активатора используют алюмоксан, любой избыток в сравнении с тем количеством, которое необходимо для активации присутствующего катализатора, может действовать как очищающее от яда соединение, поэтому дополнительные металлоорганические соединения могут оказаться необязательными. Алюмоксаны могут быть также использованы в очищающих количествах вместе с другими средствами активации, например с метилалюмоксаном и триизобутилалюмоксаном с активаторами на основе бора. Количество таких соединений, которые предназначены для использования с каталитическими соединениями по изобретению во время реакций полимеризации, сводят к минимальному, к такому количеству, которое эффективно для повышения активности (и к такому количеству, которое необходимо для активации каталитических соединений, если применяют, в двойной роли), поскольку избыточные количества могут действовать как каталитические яды.

В предпочтительных вариантах способа по настоящему изобретению каталитическую систему применяют в жидкой фазе (раствор, шлам, суспензия, объемная фаза или их сочетание), в жидкости под высоким давлением или в сверхкритической текучей фазе. Каждый из этих методов можно применять в единственном или в параллельно, или последовательно размещенных реакторах. В жидкофазных процессах предусмотрены введение олефиновых мономеров в контакт с вышеописанной каталитической системой в подходящем разбавителе или растворителе и предоставление возможности мономерам взаимодействовать в течение времени, достаточного для получения сополимеров по

изобретению. В промышленности для проведения процессов в растворе приемлемы алифатические растворители и смешанные алифатические растворители, поэтому они особенно предпочтительны.

Предлагаемый по изобретению способ особенно эффективен применительно к гомогенной полимеризации в растворе, которая является также по существу адиабатической, т.е., другими словами, теплота полимеризации расходуется на повышение температуры содержимого полимеризационного реактора, главным образом растворителя. В ходе проведения этого адиабатического процесса, как правило, не предусмотрено никакого внутреннего охлаждения и соответственно никакого внешнего охлаждения. Теплоту полимеризации отводит из реактора отходящий из реактора поток. Производительность такого адиабатического процесса можно повысить охлаждением поступающих растворителя и/или мономерного потока (потоков) перед вводом в реактор, что позволяет допустить более высокую экзотермию полимеризации. Таким образом, выбор катализатора, сокатализатора и очищающего средства, описанных в данной заявке, можно с успехом осуществить в ходе проведения непрерывного процесса в растворе при температуре от равной или превышающей 140°C, превышающей 150°C или превышающей 160°C до примерно 250 °C. Этот процесс, как правило, проводят в инертном линейном, циклическом или разветвленном алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе под давлением 20-200 бар. Способность этих катализаторов обеспечивать получение технически необходимого полимера при повышенных температурах содействует повышенной экзотермии, высокому содержанию полимера в реакторе благодаря пониженной вязкости и уменьшенному потреблению энергии на испарение и возврат в процесс растворителя, а также более высокой степени превращения мономера и сомономера (см., например, US 5767208, а также совместно рассматриваемую заявку на патент США серийный номер 09/261637, поданную 3 марта 1999 г., и ее аналог WO 99/45041, причем все они в соответствии с принятой в США патентной практикой включены в настоящее описание в качестве ссылок).

Катализатор в соответствии с изобретением можно наносить на подложку для применения в процессах полимеризации в газовой фазе, в массе, суспензии или по какому-либо другому необходимому методу. Для приготовления катализаторов, применяемых в технике сополимеризации олефинов, известны многочисленные методы нанесения на подложку, любой из которых приемлем для осуществления способа по изобретению в его самом широком объеме (см., например, активированные алюмоксанами катализаторы, представленные в US 5057475 и 5227440). Пример нанесенных на подложки ионогенных катализаторов приведен в WO 94/03056. Особенно эффективные способы применительно к ионогенным катализаторам изложены в US 5427991, 5647847 и WO 98/55518. Процесс в массе или суспензии с

применением нанесенных на подложку металлоценовых соединений по изобретению, активированных алюмоксановыми сокатализаторами, можно проводить так, как изложено применительно к этилен-пропиленовому каучуку в US 5001205 и 5229478, причем эти способы приемлемы, кроме того, применительно к каталитическим системам по данной заявке. В соответствии со знаниями, накопленными в данной области техники, можно использовать как неорганические оксидные, так и полимерные подложки (см. US 5422325, 5427991, 5498582, 5466649, совместно рассматриваемые заявки на патенты US 08/265532 и 08/265533, которые поданы 24.06.95, и WO 93/11172 и WO 94/07928. Каждый из вышеперечисленных документов в соответствии с принятой в США патентной практикой включен в настоящее описание в качестве ссылки).

Процессы в массе и суспензии, как правило, проводят введением катализаторов в контакт с суспензией жидкого мономера или разбавителя, причем каталитическая система нанесена на подложку. В процессах газофазной полимеризации, как правило, применяют катализатор на подложке, эти процессы проводят по любому методу, который известен как приемлемый для получения этиленовых гомополимеров или сополимеров координационной полимеризацией. Иллюстрирующие примеры можно найти, в частности, в US 4543399, 4588790, 5028670, 5382638, 5352749, 5436304, 5453471 и 5463999 и в WO 95/07942. Каждый из этих документов в соответствии с принятой в США патентной практикой включен в настоящее описание в качестве ссылки.

В общем температуру во время реакции полимеризации можно варьировать от -50 до 300°C. Предпочтительные реакционные температурные условия обычно составляют от -20 до 250°C, а наиболее целесообразно проводить высокотемпературные адиабатические процессы в растворе при 120-230°C включительно. Давление можно варьировать от 1 мм рт.ст. до 2500 бар, предпочтительно 0,1-1600 бар, а наиболее предпочтительно 1,0-500 бар.

Этилен- α -олефиновые эластомеры (включая эластомеры этилена/циклического олефина и этилена/ α -олефина/диолефина) с высокой молекулярной массой и низкой кристаллическостью могут быть получены с применением катализаторов по изобретению при осуществлении традиционных методов полимеризации в растворе (упомянутых выше) или введением газообразного этилена в суспензию с использованием α -олефина, или циклического олефина, или его смеси с другими мономерами (способными или неспособными полимеризоваться) в качестве полимеризационного разбавителя, в котором суспендирован катализатор по изобретению. Типичное давление этилена находится в пределах 10-1000 фунтов/кв дюйм (69-6895 кПа), а температура полимеризационного разбавителя, как правило, находится в пределах от -10 до 160°C. Такой процесс проводят в реакторе с мешалкой или трубчатом реакторе, или в нескольких реакторах, размещенных последовательно или параллельно (общие условия проведения процесса приведены в US 5001205). Все документы для описания способов

полимеризации, ионогенных активаторов и эффективных очищающих соединений включены в настоящее описание в качестве ссылок.

Для дополнительного регулирования морфологии полимерных частиц в типичных процессах суспензионных или газофазных реакций, проводимых в соответствии с обычными методами, можно также прибегнуть к форполимеризации катализатора на подложке по изобретению. Этого можно добиться например, форполимеризацией C_2-C_6 -альфа-олефина в течение ограниченного периода времени. Так, в частности, этилен вводят в контакт с катализатором на подложке при температуре от -15 до $30^{\circ}C$ и под давлением этилена до 250 фунтов/кв.дюйм (1724 кПа) в течение 75 мин с получением на подложке полимерного покрытия из полиэтилена с молекулярной массой 30000 - 150000. После этого форполимеризованный катализатор пригоден для применения в вышеупомянутых процессах полимеризации. Кроме того, можно прибегнуть к применению полимерных смол в качестве покрытия для подложки, как правило, суспендированием твердой подложки в растворенной смоле, представляющей собой такой материал, как полистирол, с последующими выделением и сушкой. Все документы для описания металлоценовых соединений, ионогенных активаторов и эффективных очищающих соединений включены в настоящее описание в качестве ссылок.

С использованием катализаторов в соответствии с изобретением координационной полимеризацией, кроме тех, которые конкретно упомянуты выше, могут быть полимеризованы другие олефиново-ненасыщенные мономеры, например стирол, алкилзамещенные стиролы, этилиденнорборнен, винилнорборнен, норборнадиен, дициклопентадиен и иные олефиново-ненасыщенные мономеры, включая другие циклические олефины, такие как циклопентен, норборнен и алкилзамещенные норборнены. Кроме того, сополимеризацией можно вводить альфа-олефиновые макромономеры, содержащие до 300 или больше мономерных звеньев.

Для иллюстрации вышеприведенного обсуждения представлены следующие примеры. Во всех случаях, если не указано иное, количества выражены в массовых частях, пропорциях или процентах. Эксперименты всех примеров проводили в сухих не содержащих кислорода окружающей среде и растворителях. Хотя объектом этих примеров могут быть конкретные варианты выполнения настоящего изобретения, их ни в каком отношении не следует рассматривать как ограничивающие объем изобретения. Для простоты изложения в этих примерах использованы некоторые аббревиатуры. К ним относятся стандартные химические аббревиатуры, обозначающие элементы, и некоторые общепринятые аббревиатуры, такие как Me, обозначающий метил, Et, обозначающий этил, трет-Bu, обозначающий третичный бутил, Oct, обозначающий октил, Cp, обозначающий циклопентадиенил, Ind, обозначающий инденил, Flu, обозначающий флуоренил, TGF,

обозначающий тетрагидрофуран, Ph, обозначающий фенил, и rPr, обозначающий пентафторфенил.

Во всех случаях, если не указано иное, молекулярные массы являются средневесовыми молекулярными массами. Молекулярные массы [средневесовые молекулярные массы (Mw) и среднечисленные молекулярные массы (Mn)] во всех случаях, если не указано иное, определяли гельпроникающей хроматографией с помощью хроматографа для гельпроникающей хроматографии Waters 150, оборудованного датчиками для дифференциального показателя преломления (ДПП) и для светорассеяния под малым углом (СР) и калиброванного с использованием полистирольных эталонов. Образцы анализировали в 1,2,4-трихлорбензоле ($135^{\circ}C$) с применением трех последовательно размещенных смешанных колонок В Polymer Laboratories PC Gel. Этот общий метод обсуждается в работе "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III", под редакцией J. Cazes, Marcel Decker, 1981, с.207, которая в соответствии с принятой в США патентной практикой включена в настоящее описание в качестве ссылки. Никаких поправок на распределение в колонках не вносили, однако данные для общепринятых эталонов, например Национального бюро стандартов для Polyethylene 1475, демонстрировали точность до 0,2 ед. для соотношения Mw/Mn, которое рассчитывали по времени элюирования.

ПРИМЕРЫ

Синтез

(n-Et $_3$ Si-фенил) $_2$ C(2,7-трет-Bu $_2$ Flu)(Cp)HfMe $_2$
(катализатор A)

1. Синтез 1-Br,4-(Et $_3$ Si)бензола

В холодную ($-78^{\circ}C$) суспензию 235 г (0,99 моля) 1,4-дибромбензола и 1,5 л безводного ТГФ вводили раствор 1,0 моля n-BuLi, 300 мл пентана и 100 мл диэтилового эфира. После перемешивания в течение 3 ч добавляли 150 г (1,0 моля) Et $_3$ SiCl. Смеси давали медленно нагреться до комнатной температуры, перемешивали в общем в течение примерно 60 ч, а затем реакцию гасили 50 мл воды. Органический слой отделяли, промывали дополнительным количеством (2 порции по 50 мл) воды, сушили над MgSO $_4$, фильтровали, затем объем уменьшали до остатка в виде оранжевого масла. В результате вакуумной перегонки (60 мторр) получали 124 г (выход: 46%) продукта (с $t_{кип}$ $83^{\circ}C$).

2. Синтез 6,6'-бис(п-Et $_3$ Si-фенил)фульвена

В холодную ($-78^{\circ}C$) суспензию 124 г (0,46 моля) 1-Br,4-(Et $_3$ Si)бензола и 0,5 л безводного ТГФ вводили раствор 0,46 моля n-BuLi и 246 мл пентана. После перемешивания в течение 75 мин добавляли 21 мл (0,23 моля) ClC(O)NMe $_2$. Смесь медленно, в течение ночи нагревали до комнатной температуры, а затем охлаждали на ледяной бане. Добавляли 46 мл (0,55 моля) циклопентадиена, вскоре после чего окраска становилась красной. После перемешивания на ледяной бане в течение 8 ч смесь в течение ночи нагревали до комнатной температуры. Смесь экстрагировали в две стадии по 4 порции по

100 мл воды (всего 800 мл воды), сушили над $MgSO_4$, затем объем уменьшали до остатка в виде масла. Это масло растворяли в 200 мл диэтилового эфира, сушили с помощью CaH_2 , фильтровали, затем объем уменьшали до остатка в виде красного масла. Получали 114,8 г сырого продукта.

3. Синтез

$(n-Et_3Si-фенил)_2C(2,7-трет-Bu_2Flu)(Cp)HfCl_2$ 69,5 г (0,25 моля) 2,7-трет-Bu₂-флуорениллития вводили в охлажденный (-30°C) раствор 114,8 г (0,25 моля) сырого фульвена и 500 мл диэтилового эфира. Смесь в течение ночи нагревали до комнатной температуры, затем объем уменьшали до остатка в виде оранжевого масла. Добавление 0,5 л пентана вызывало образование суспензии. В результате фильтрования, промывки 2 порциями по 100 мл пентана и сушки в виде белого твердого вещества получали 97 г $(n-Et_3Si-фенил)_2C(2,7-трет-Bu_2FluH)(CpLi)$ (53%, предполагая отсутствие диэтилового эфира). В суспензию 95 г (0,129 моля) моноаниона и 1 л диэтилового эфира добавляли 64,5 мл (0,129 моля) 2 M BuLi в пентане. После перемешивания в течение ночи оранжевую смесь охлаждали до -30°C, а затем обрабатывали 41,4 г (1 экв.) $HfCl_4$. Смесь нагревали до комнатной температуры, перемешивали в течение 24 ч, а затем под вакуумом объем уменьшали до остатка в виде твердого вещества. Твердые частицы экстрагировали метилхлоридом (всего 500 мл), а затем фильтровали через бромиллитерит. Объем фильтрата уменьшали до остатка в виде твердого вещества, экстрагировали 3 порциями по 100 мл пентана, после чего сушили. Продукт экстрагировали из твердых частиц при 60°C смесью толуола с гексаном (в соотношении 1/1), а затем фильтровали через фильтр 0,45 мкм. В результате удаления растворителя получали 70 г (выход: 55%) продукта.

4. Синтез

$(n-Et_3Si-фенил)_2C(2,7-трет-Bu_2Flu)(Cp)HfMe_2$ (катализатор A) 21,8 мл (30,5 ммоль) 1,4 M раствора MeLi в диэтиловом эфире вводили в раствор 15,0 г (15,2 ммоль) $(n-Et_3Si-фенил)_2C(2,7-трет-Bu_2Flu)(Cp)HfCl_2$ и 125 мл толуола. После перемешивания в течение 1 ч смесь фильтровали через фритту 4-8 мкм, а затем под вакуумом объем уменьшали до остатка в виде твердого вещества. Продукт экстрагировали из твердых частиц 250 мл гексана, после чего фильтровали через фильтр 0,45 мкм. Сырой продукт кристаллизовали из минимального количества горячего гексана. Выход: 8,9 г, 62%.

Синтез

$(n-Et_3Si-фенил)_2C(Flu)(Cp)HfMe_2$ (катализатор B)

5. Синтез 6,6'-бис($n-Et_3Si-фенил$)фульвена
Этот фульвен в уменьшенном масштабе получали аналогично изложенному выше в пп.1 и 2.

6. Синтез $(n-Et_3Si-фенил)_2C(Flu)(Cp)HfCl_2$
3,90 г (22,6 ммоль) флуорениллития вводили в холодный (-30°C) раствор 10,35 г (22,6 ммоль) сырого

6,6'-бис($n-Et_3Si-фенил$)фульвена и 100 мл диэтилового эфира. После перемешивания в течение 2 ч растворитель удаляли и оставшееся твердое вещество перемешивали со 100 мл пентана, фильтровали, промывали дополнительным количеством (2 порции по 100 мл) пентана, а затем сушили под вакуумом с получением $(n-Et_3Si-фенил)_2C(FluH)(CpLi)$. Выход: 6,41 г (45%, предполагая отсутствие диэтилового эфира). В суспензию 6,4 г (10,2 ммоль) моноаниона и 50 мл диэтилового эфира добавляли 5,1 мл (1 экв.) 2 M BuLi в пентане. Смесь перемешивали в течение ночи, охлаждали до -30°C, а затем обрабатывали 3,26 г (1 экв.) $HfCl_4$. Смесь нагревали до комнатной температуры, перемешивали в течение 8 ч, фильтровали, после чего промывали 25 мл пентана. Продукт экстрагировали из оранжевых твердых частиц метилхлоридом. В результате удаления растворителя получали 6,15 г (выход: 61%) $(n-Et_3Si-фенил)_2C(Flu)(Cp)HfCl_2$.

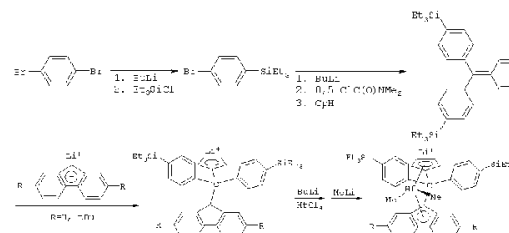
7. Синтез

$(n-Et_3Si-фенил)_2C(Flu)(Cp)HfMe_2$ (катализатор B)

1,65 мл (2,31 ммоль) 1,4 M раствора MeLi в диэтиловом эфире вводили в раствор 1,0 г (1,15 ммоль) $(n-Et_3Si-фенил)_2C(Flu)(Cp)HfCl_2$ и 25 мл толуола. После перемешивания в течение ночи толуол удаляли. Из твердых частиц гексаном экстрагировали продукт, затем фильтровали через фильтр 0,45 мкм. В результате удаления растворителя получали 0,565 г (выход: 59%) продукта.

Как показано выше, получение указанных в примерах металлоценов требовало первоначального синтеза

6,6'-бис($n-Et_3Si-фенил$)фульвена. Этот фульвен получали реакцией $n-Et_3Si-фениллития$ с $ClC(O)NMe_2$, затем с циклопентадиеном как продолжение общего метода, описанного Н. Kurata и сотр. (Tetrahedron Letters, 1993, 34, 3445-3448). В результате последующей реакции 6,6'-бис($n-Et_3Si-фенил$)фульвена с 2,7-трет-Bu₂-флуорениллитием получали $(n-Et_3Si-фенил)_2C(2,7-трет-Bu_2FluH)(CpLi)$. Этот моноанион проявлял низкую растворимость в пентане, и его легко очищали от загрязняющих примесей. В результате последующих обработок BuLi, а затем $HfCl_4$ получали дихлорид $(n-Et_3Si-фенил)_2C(Flu)(Cp)HfCl_2$, который легко метилировали. Этот метод можно легко расширить, распространяя на получение самых разнообразных силилзамещенных металлоценов.



8. Изучение растворимости

К отмеренному количеству (как правило, 10⁻⁴ моля) металлоцена и stirbar в 20-миллилитровой сцинтилляционной склянке

вводили примерно 2,65 мл сухого гексана. Было необходимо использовать более значительные количества катализатора А (3×10^{-4} моля) для определения его растворимости. Смесь перемешивали в течение примерно 1 ч, а затем удаляли аликвоту и фильтровали через фильтр 0,45 мкм (масса аликвоты 2,2-2,5 г). Массу образца записывали, а затем в медленном токе азота удаляли гексан. Растворимость металлоцена в массовых процентах определяли как 100 (масса оставшегося твердого вещества)/(масса фильтрованной аликвоты). Результаты представлены в следующих таблицах (растворимости).

Обозначение	Предкаталитическое соединение катализатора
А	($n\text{-Et}_3\text{Si-Ph}$) ₂ C(2,7-трет-Bu ₂ Flu)(Cp)HfMe ₂
Б	($n\text{-Et}_3\text{Si-Ph}$) ₂ C(Flu)(Cp)HfMe ₂
В (сравн.)	Ph ₂ C(2,7-трет-Bu ₂ Flu)(Cp)HfMe ₂
Г (сравн.)	Ph ₂ C(Flu)(Cp)HfMe ₂

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ

Препаративный	Взвешивание смеси (г/моль)		Фильтрованная аликвота			
	Препарат	Масса смеси	Масса, мас. %	Масса смеси	Препарат	Масса, мас. %
А	0,6965	2,6083	3,40%	2,9715	0,6793	2,3%
А	0,5828	2,7453	10,35%	2,571	0,3454	9,65% ²
А	0,2844	2,8224	10,96%	2,5557	0,2535	9,15% ²
В (сравн.)	0,6705	2,6015	2,69%	2,335	0,6476	2,1%
В (сравн.)	0,5040	2,6015	2,91%	2,383	0,6645	1,9%
Б	0,6846	2,6483	2,30%	2,3596	0,6511	2,1%
Г (сравн.)	0,6594	2,5189	1,16%	2,7209	0,6045	0,1% ²
Г (сравн.)	0,6612	2,2592	0,59%	11,8258	0,6079	<0,01% ²

¹ Контрольный эксперимент с использованием полностью растворимого катализатора А, как это описано в литературе, который указывает на примерно 3%-ную ошибку в данных расчетного "массового и масс.%" и фактического результатов и масс. % определения после фильтрации. ² Верный предел растворимости катализатора Г составил 0,07%, поскольку увеличение количества в гексане не вызвало пропорционального увеличения количества оставшегося твердого вещества. ³ Среднее растворимость катализатора А составила 9,4%.

Пример 9а. Пример полимеризации В азотной атмосфере в 1-литровый автоклав загружали 460 мл гексана и 0,04 мл раствора триоктилалюминия (в гексане концентрацией 25 мас.%, разбавленного 10 мл гексана). Содержимое автоклава перемешивали при скорости вращения мешалки примерно 1000 об/мин, нагревали до $113,6 \pm 0,4^\circ\text{C}$ (под давлением 47,2 $\pm$ 0,5 фунта/кв.дюйм), после чего давление повышали пропиленом до 103,3 $\pm$ 0,3 фунта/кв.дюйм, затем этиленом до 251 фунта/кв.дюйм. Во время сополимеризации в реактор подавали ток этилена. В реактор закачивали 20 мл (0,79 мкмоль) $3,94 \times 10^{-5}$ М раствора в гексане растворимого в гексане активатора $\{[3,5\text{-(Et}_3\text{Si)}_2\text{Ph}]_3\text{C}\}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Далее $3,97 \times 10^{-5}$ М раствор ($n\text{-Et}_3\text{Si-Ph}$)₂C(2,7-трет-Bu₂Flu)(Cp)HfMe₂ в гексане добавляли с варьируемым расходом, достаточным для поддержания скорости вводимого в реактор потока этилена на уровне < 1 л/мин и экзотермии реакции < 0,5 $^\circ\text{C}$. Средняя температура во время полимеризации составляла $113,7 \pm 0,5^\circ\text{C}$. За поглощением этилена следили с помощью калиброванного преобразователя массового расхода. После получения примерно 12 г полимера полимеризацию останавливали. Реактор вентилировали и охлаждали. Раствор полимера выливали из реактора в большой химический стакан. Реактор промывали дополнительным количеством горячего гексана (примерно 500 мл). Растворы

полимера объединяли, после чего обрабатывали с помощью тока азота для удаления гексана, далее полимер сушили под вакуумом при 80 $^\circ\text{C}$. Данные полимеризации сведены в таблицу 1.

Пример 9б

Вновь осуществляли метод примера 9а.

Пример 9в

Вновь осуществляли метод примера 9а.

Пример 10а

Вновь осуществляли общий метод примера 9а с заменой активатора. В реактор загружали растворитель, AlOct₃, затем суспензию 5 мг (6,2 мкмоль) активирующего соединения $\text{PhNMe}_2\text{H}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ в 20 мл гексана, после чего нагревали до $113,5^\circ\text{C}$ и загружали пропилен и этилен. Далее в эту смесь добавляли предкатализатор.

Пример 10б

Вновь осуществляли метод примера 10а с использованием суспензии 1,2 мг (1,5 мкмоль) активирующего соединения $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ в 20 мл гексана.

Пример 11а, сравнительный пример

Вновь осуществляли общий метод примера 9а с заменой активатора. Вместо раствора R1, использованного в примере 9а, в реактор закачивали 25 мл (3,78 мкмоль) $1,5 \times 10^{-4}$ М раствора $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в гексане. Из-за низкой активности полимеризацию останавливали после получения 2,92 г полимера.

Пример 11б, сравнительный пример

Вновь осуществляли общий метод примера 11а. Из-за низкой активности полимеризацию останавливали после получения 0,7 г полимера.

Пример 12а, пример полимеризации

Вновь осуществляли общий метод примера 9а с заменой предкатализатора. Смесь 50 мг (60,1 мкмоль) ($n\text{-Et}_3\text{SiPh}$)₂C(Flu)(Cp)HfMe₂ и 2,5 г гексана перемешивали в течение 30 мин, а затем оставляли стоять в течение 10 мин. Отбирали 150-микролитровую аликвоту этой смеси и разбавляли 80 мл гексана. Этот раствор предкатализатора вводили в реактор аналогично примеру 9а.

Пример 12б, пример полимеризации

Вновь осуществляли метод примера 12а с использованием того же предшественника.

Пример 12в, сравнительный пример

Вновь осуществляли метод примера 9а с заменой предкатализатора. Смесь 50 мг (82,9 мкмоль) вышеупомянутого катализатора Г $[(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2]$ и 2,5 г гексана перемешивали в течение 30 мин, а затем оставляли стоять в течение 10 мин. Отбирали 150-микролитровую аликвоту этой смеси и разбавляли 80 мл гексана. Этот раствор предкатализатора вводили в реактор аналогично примеру 9а.

Пример 12г, сравнительный пример

Эксперимент примера 12в повторяли, используя ту же смесь.

ТАБЛИЦА 1
РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Пример №	Катализатор, мкмоль	Активатор, мкмоль	Полимер, масса	C ₂ -мас.%, (ИК)	Mw (СР)	Mw/Mn (ДПП)
9a	0,13	0,79	12,41	32	629427	1,85
9б	0,11	0,79	11,79	31	647659	1,7
9в	0,12	0,79	10,33	32	575956	1,9
10a	0,056	6,2	11,42	32	557884	1,95
10б	0,094	1,5	11,28	32,5	589690	1,9
11a (сравн.)	0,70	3,8	2,92	32	573913	1,9
11б (сравн.)	0,893	3,8	0,7	но	но	но
12a	0,183 ^б	0,79	12,60	31	510697	2,0
12б	0,183 ^б	0,79	6,77	33,5	492952	2,0
12в (сравн.)	н/д	0,79	0,4	но	но	но
12г (сравн.)	н/д	0,79	0	но	но	но

(но) обозначает не определяли (б, в) (n-Bt₃SiPh)₂C(Flu)(Cr)HfMe₂ был полностью растворим; в этих условиях Ph₂C(Flu)(Cr)HfMe₂ проявлял слабую растворимость; (н/д) число микромолей неизвестно.

Результаты сравнения, представленные в вышеприведенном примере 12, показывают, что производительность процесса полимеризации пропорциональна концентрации вводимого раствора каталитического соединения-предшественника. Катализатор Б в гексане более растворим, чем катализатор Г. Таким образом, результатом введения смеси с Б в гексане является повышение производительности в процессе полимеризации, 6,8-12,6 г полимера в отличие от 0-0,4 г полимера в случае катализатора Г.

Пример 13, процессы сополимеризации этилена/октена

В азотной атмосфере в 500-миллитровый автоклав загружали 250 мл гексана и 0,2 мл раствора триизобутилалюминия (в гектане концентрацией 25,2 мас.%, разбавленного 5 мл толуола) и 18 мл (115 ммоль) 1-октена. Содержимое автоклава перемешивали при скорости вращения мешалки примерно 1500 об/мин, нагревали до 140,1°C (под давлением 75,7 фунт/кв. дюйм), после чего давление повышали этиленом до 265,6±1 фунт/кв.дюйм. Во время сополимеризации в реактор подавали ток этилена. В перемешиваемую смесь в течение 30 мин добавляли раствор 40-50 мкмоль (1 экв.) предкатализатора, PhNMe₂H⁺ В (C₆F₅)₄⁻ и 100 мл толуола с варьируемой скоростью с получением 12-15 г выделенного сополимера с экзотермией меньше 1,5°C, как правило, меньше 1°C. Полимер осаждали 1,5 л 2-пропанола, выделяли, затем сушили под вакуумом при 80 °C. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Предка- тализатор	Количество предкатализатора (ммоль)	Выход сополимера (г)	Октен, мол. %	Mw ДПП	Mw/Mn (ДПП)	Mw (СР)
A	2,1	12,18	6,4	195692	3,12	225188
A	1,5	12,79	6,1	190771	2,30	210680
A	2,2	13,82	6,4	207125	2,30	248319
A	2,4	14,98	6,1	219112	2,43	254290
B	5,0	12,40	7,3	150225	2,22	177924
B	4,4	12,98	7,6	163758	2,22	194604
Г	5,8	12,49	9,5	140664	2,25	173690
Г	4,2	12,25	7,5	154822	2,20	189865

Молекулярные массы определяли ГПХ с применением датчика дифференциального показателя преломления (ДПП) или светорассеяния (СР).

Вышеприведенные данные растворимости демонстрируют значительное и неожиданное повышение растворимости катализатора по изобретению в сравнении с известными в данной области техники. Данные полимеризации иллюстрируют эквивалентные показатели активности, вследствие чего преимущества повышенной растворимости в

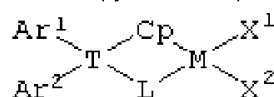
алифатических растворителях могут быть достигнуты без ущерба для уровней производительности, которых прежде добивались с использованием известных в данной области техники катализаторов.

Пример 14, непрерывный высокотемпературный процесс в растворе

Следующие реакции полимеризации проводили в 2-литровом стальном наполненном жидкостью реакторе, снабженном рубашкой, мешалкой, оборудованном для возможности проведения непрерывной полимеризации внедрением в среде инертного C₆углеводородного (бензино-лигроиновая фракция) растворителя под давлением до 120 бар и при температурах до 240°C. Во время полимеризации содержимое реактора перемешивали при скорости вращения мешалки, как правило, 1000 об/мин. Реакционную систему снабжали термопарой и датчиком давления для возможности постоянно следить за изменениями температуры и давления и средствами непрерывной подачи очищенных этилена, 1-октена и растворителя. В этой системе этилен растворялся в углеводородном растворителе, 1-октен, три-н-октилалюминий (ТОА), который использовали в качестве очищающего агента, и необязательный H₂ закачивали отдельно, смешивали и вводили в реактор в виде единого потока, охлажденного до температуры ниже 0°C. Компонент с переходным металлом (КПМ) растворяли в смеси растворителя/толуола (в объемном соотношении 9/1), тогда как активатор с некоординационным анионом (НКА) растворяли в смеси толуола/растворителя (в объемном соотношении 1/1). Перед вводом в реактор оба компонента закачивали отдельно, смешивали при комнатной температуре и охлаждали до температуры ниже 0°C. Температуру в реакторе задавали регулированием температуры масляной бани, которую применяли в качестве резервуара для масла, протекавшего через рубашку реактора. Кроме того, молекулярную массу (Mw) или ИР полимера независимо регулировали варьированием степени превращения этилена (C₂-%) в реакторе путем регулирования скорости потока катализатора. Наконец, плотность полимера регулировали варьированием массового соотношения этилен/1-октен в сырье. Данные представлены в таблицах 3 и 4.

Формула изобретения:

1. Связанные мостиками металлоцены с элементом группы 4 общей формулы



где Cp обозначает замещенный или незамещенный

циклопентадиенилсодержащий вспомогательный лиганд;

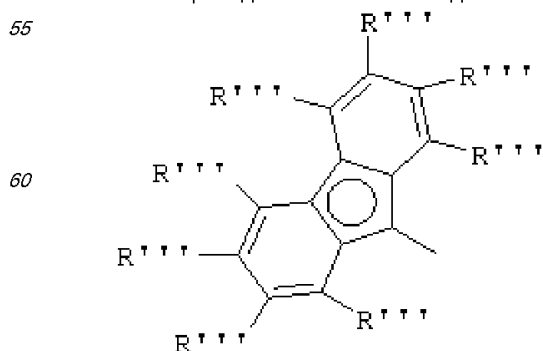
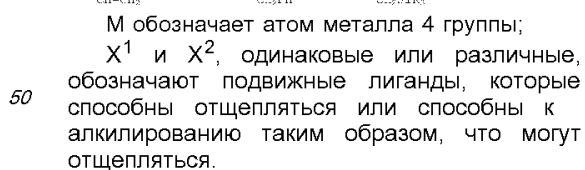
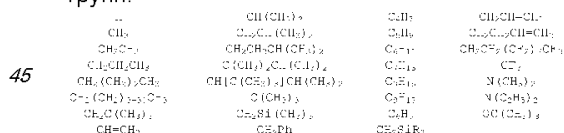
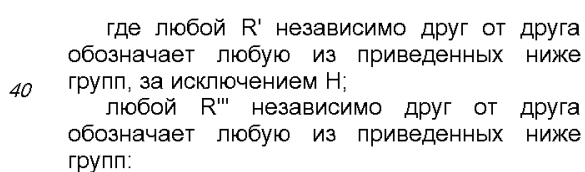
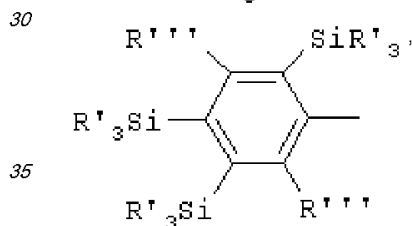
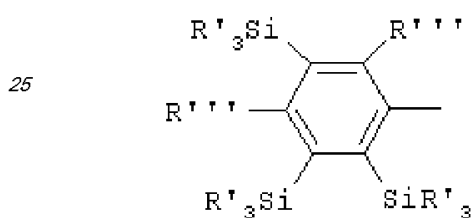
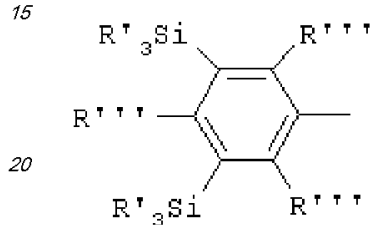
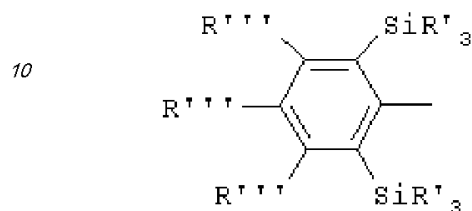
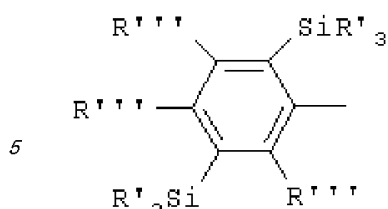
L независимо обозначает замещенный или незамещенный

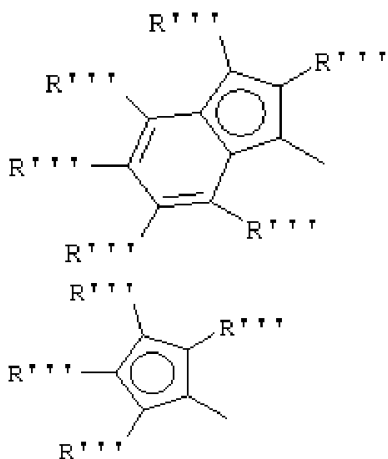
циклопентадиенилсодержащий вспомогательный лиганд;

T обозначает мостиковую группу, содержащую атом элемента группы 14;

Ar¹ и Ar² независимо выбирают из

RU 2232766 C2





где каждый R''' независимо друг от друга выбирают из приведенных ниже групп:

II	$C_{60}(C_{60})_2$	$C_{60}H_6$	$CH_2CH=CH_2$
CE_2	$CH_3CH(CH_3)_2$	C_6H_5	$CH_3CH_2CH=CH_2$
CH_3CH_2	$C_{60}H_6(C_{60})_2$	C_6H_4	$CH_2CH_2(CF_3)_2CF_3$
$CH_3CH_2CH_2$	$C(C_6H_5)_2CH(CH_3)_2$	C_6H_3	CF_3
$CH_2(C_6H_5)_2CH_2$	$CH(C_6H_5)_2CH(CH_3)_2$	C_6H_2	$K(C_6H_5)_2$
$CH_2(C_6H_5)_3$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H	$K(C_6H_5)_3$
$CH_2C(C_6H_5)_3$	$CH_2S_2(C_6H_5)_2$	C_6	$OC(CH_3)_3$
$CE=CE_2$	CH_3CH	$CH_2S_2C_6H_5$	

3. Соединение по п.2, где М означает гафний, а L обозначает замещенный или незамещенный цикlopentadiенилсодержащий вспомогательный лиганд.

4. Соединение по п.1, где М означает гафний, а Т означает атом углерода.

5. Соединение по п.1, где это соединение представляет собой бициклопентадиенильное металлорганическое гафнийсодержащее соединение, включающее I) по меньшей мере один незамещенный цикlopentadiенильный или инденильный лиганд, II) один замещенный ароматическими конденсированными кольцами цикlopentadiенильный лиганд.

6. Соединение по п.5, где этот замещенный ароматическими конденсированными кольцами цикlopentadiенильный лиганд представляет собой замещенный или незамещенный флуоренильный лиганд.

7. Соединение по п.6, где этот незамещенный цикlopentadiенильный лиганд или замещенный ароматическими конденсированными кольцами цикlopentadiенильный лиганд представляет собой незамещенный цикlopentadiенильный лиганд.

8. Соединение по п.7, где это соединение гафния выбирают из группы, включающей ди(п-триметилсилилфенил)метилена(циклопентадиенил)(флуоренил)гафнийдиметил, ди(п-триметилсилилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-диметил-9-флуоренил)гафнийдиметил,

ди(п-триметилсилилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-дитрет-бутил-9-флуоренил)гафнийдиметил,

ди(п-триэтилсилилфенил)метилена(циклопентадиенил)(флуоренил)гафнийдиметил, ди(п-триэтилсилилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-диметил-9-флуоренил)гафнийдиметил,

ди(п-триэтилсилилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-дитрет-бутил-9-флуоренил)гафнийдиметил,

(п-триэтилсилилфенил)(п-трет-бутилфенил)метилена(циклопентадиенил)(флуоренил)гафнийдиметил,

(п-триэтилсилилфенил)(п-н-бутилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-диметил-9-флуоренил)гафнийдиметил,

(п-триэтилсилилфенил)(п-н-бутилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-дитрет-бутил-9-флуоренил)гафнийдиметил и

(п-триэтилсилилфенил)(п-н-бутилфенил)метилена(циклопентадиенил)(2,7-диметил-9-флуоренил)гафнийдиметил.

9. Способ полимеризации при получении этиленовых сополимеров, обладающих плотностью 0,850-0,940 г/см³, включающий введение в условиях полимеризации в растворе при реакционной температуре от равной или превышающей 160 до 250°C этилена и одного или нескольких сомономеров, способных к полимеризации внедрением, в контакт с активатором и соединением по любому из пп.1-8.

10. Способ по п.9, в котором активатор представляет собой алюмоксан.

11. Способ по п.9, в котором активатор представляет собой некоординационный анион.

12. Способ по п.9, в котором активатор включает галоидированный тетраарилзамещенный анион с элементом группы 13.

13. Способ по п.12, в котором арильный заместитель включает по меньшей мере одно конденсированное полициклическое ароматическое кольцо.

14. Способ по п.13, в котором галоидированный тетраарильный анион с элементом группы 13 представляет собой [тетракис(перфторнафтил)борат].

15. Способ по п.14, в котором активатор дополнительно включает, по существу, катионоактивный комплекс, выбранный из замещенных или незамещенных анилиниевых, аммониевых, карбениевых, силилиевых и металлсодержащих катионоактивных комплексов.

16. Способ по любому из пп.9-15, в котором непрерывный процесс полимеризации в растворе проводят в адиабатических условиях.

17. Способ по п.16, в котором непрерывный процесс полимеризации в гомогенных условиях проводят под давлением от 20 до 200 бар.

18. Способ по любому из пп.9-17, в котором один или несколько сомономеров, способных к полимеризации внедрением, выбирают из группы, включающей один или несколько C_3 - C_8 - α -олефинов, C_5 - C_{15} диолефинов, циклических C_7 - C_{20} олефинов и диолефинов и винилароматических C_7 - C_{20} мономеров.

19. Способ по п.18, в котором один или несколько сомономеров, способных к полимеризации внедрением, выбирают из группы, включающей пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, 2-этилен-5-норборнен и 2-винил-5-норборнен.

Приоритет по пунктам и признакам:

23.10.1998 по пп.1-19;

26.04.1999 уточнение признаков по пп.1-19.

Прим.14	Кат.	Активатор	Скорость подачи кат. (мг/ч)	Скорость подачи акт. (мг/ч)	Al-алкил (ммоль/л)	Истинное время (мин)	Темп. (°C)	Давл. (бар)	Растворитель (кг/ч)	Расход C ₂ - (кг/ч)	Расход C ₈ - (кг/ч)
а)	A	(F ₅ C ₆) ₄ B ⁻ (1)	3,3	2,7	0,015	7,2	190	85,8	5,5	1,16	0,53
б)	A	(F ₇ C ₁₀) ₄ B ⁻ (2)	5,2	5,8	0,015	7,0	196	85,8	5,7	1,17	0,54

(1) [N,N-диметиланилин] [тетракс(перфторфенил)бор]

(2) [N,N-диметиланилин] [тетракс(гептафторнафтил)бор]

Прим.14 №	Степень превр. C ₂ - (%)	Степень превр. C ₈ - (%)	Производительность по полимеру (кг/ч)	Производительность катализатора (кг ПЭ/мг кат.)	ИР (дг/мин)	СВР (I ₂₁ /I ₂)	Плотность (г/см ³)	Степень внедр. C ₈ - (мас. %)	Mw (кг/моль)	ПДИ (Mw/Mn)
а)	84	48	1,46	440	0,84	39	0,903	17	95	2,3
б)	85	45	1,47	280	0,96	42	0,909	16	89	2,2