(19) **RU** (11) **2 101 296** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 F 10/00, 4/82**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **5011766/04, 26.05.1992**

(30) Приоритет: **27.05.1991 DE P 4117259.0**

(46) Дата публикации: **10.01.1998**

(56) Ссылки: **EP, патент, 0310734, кл. C 08 F 4/60, 1989.**

(71) Заявитель:
**Хехст АГ (DE)**

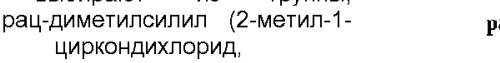
(72) Изобретатель: **Андреас Винтер[DE], Фолькер Долле[DE], Вальтер Шпалек[DE]**

(73) Патентообладатель:
**Хехст АГ (DE)**

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИОЛЕФИНА

(57) Реферат:

Использование: в промышленности пластмасс. Сущность: синдиотактический полиолефин получают (СО) полимеризацией $C_3$-$C_{30}$-альфа-олефинов в растворе, суспензии или газовой фазе в присутствии катализатора, включающего алюмоксан линейного или циклического типа или их смеси с триалкилалюминием и по крайней мере два цирконоцена. Предпочтительно цирконоцены выбирают из группы, включающей рац-диметилсилил (2-метил-1-индения) циркондихлорид, рац-этилен(2-метил-1-инденил)$_2$-циркондихлорид, рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид, рац-метилэтилен(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид или рац-фенилметил-силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид или используют смесь указанных цирконоценов с цирконоценами, выбранными из группы, включающей рац-фенил(метил) силил(инденил) $_2$ циркондихлорид, дифенилметилен-(9-флуоренил) (циклопентадиенил) циркондихлорид, рац-диметилсилил (2,3,5-триметил-1 -циклопентадиенил)$_2$ циркондихлорид, рац-диметилсилил (инденил) $_2$ циркондихлорид, рац-диметилгермил (инденил) циркондихлорид, рац-диметилсилил (инденил)$_2$-циркондиметил, рац-фенил(винил)силил (инденил) $_2$ циркондихлорид,



,

рац-диметилсилил-(2,4-диметилциклопентадиенил)$_2$ циркондихлорид, рац-изопропилиден(инденил)$_2$ циркондихлорид, рацдиметилсилил (2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил) $_2$ циркондихлорид, рац-этилен(инденил) $_2$-циркондихлорид, рац-метилен (3-1-бутил-1-циклопентадиенил) $_2$-циркондихлорид и рац-диметилсилил (4,7-диметил-1-инденил)$_2$-циркондихлорид. 5 з. п. ф-лы.

RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

(19) **RU** (11) **2 101 296** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 F 10/00, 4/82**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **5011766/04, 26.05.1992**

(30) Priority: **27.05.1991 DE P 4117259.0**

(46) Date of publication: **10.01.1998**

(71) Applicant:
**Khekhst AG (DE)**

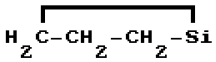
(72) Inventor: **Andreas Vinter[DE], Fol'ker Dolle[DE], Val'ter Shpalek[DE]**

(73) Proprietor:
**Khekhst AG (DE)**

### (54) METHOD OF SYNDIOTACTIC POLYOLEFIN SYNTHESIS

(57) Abstract:

FIELD: industry of plastics. SUBSTANCE: syndiotactic polyolefin is synthesized by (co)polymerization of $C_3$-$C_{30}$-alpha-olefins in solution, suspension or gaseous phase in the presence of catalyst containing alumoxane of linear or cyclic type or their mixture with trialkylaluminium and at least two zirconocenes. Preferable zirconocenes were taken from the group involving rac-dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenium)-zirco n dichloride, rac-ethylene-(2-methyl-1-indenyl) $_2$-zircon dichloride, rac-methylethylene-(2-methyl-1-indenyl)$_2$ -zircon dichloride or rac-phenylmethyl-silyl-(2-methyl-1-indenyl)$_3$ -zircon dichloride, or a mixture of the indicated zirconocenes with the following zirconocenes were used: rac-phenyl(methyl)silyl(indenyl)-zircon dichloride, diphenylmethylene-(9-fluorenyl)-(cyclopentadi enyl)-zircon dichloride, rac-(dimethylsilyl-(2,3,5-trimethyl-1-cyclope ntadienyl)$_5$-zir- -con dichloride, rac-dimethylsilyl-(indenyl)$_6$-zircon dichloride, rac-dimethylgermyl-(indenyl)-zircon dichloride, rac-dimethylsilyl-(indenyl)$_2$-zircon dichloride, rac-phenyl-(vinyl)silyl-(indenyl) $_2$-zircon dichloride, rac-$_2$-(indenyl)$_2$-zircon dichloride, rac-dimethylsilyl-(2,4-dimethylcyclopentadienyl) -zircon dichloride,



rac-isopropylidene-(indenyl)$_2$-zircon dichloride, rac-dimethylsilyl-(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydr o-1-indenyl)$_2$- -zircon dichloride, rac-ethylene-(indenyl)$_2$-zircon dichloride, rac-methylene-(3-1-butyl-1-cyclopentadienyl)$_2$ -zircon dichloride and rac-dimethylsilyl-(4,7-dimethyl-1-indenyl)$_2$ -zircon dichloride. EFFECT: improved method of synthesis. 6 cl

RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

Изобретение относится к способам получения синдиотактических полиолефинов с высокой стереоспецифичностью в присутствии металлоценовых катализаторов.

О металлоценовых катализаторах в соединении с алюмоксанами известно, что в их присутствии можно получать полиолефины с узким молекулярномассовым распределением ($M_w/M_n$ от 2 до 3). (J. Polym. Sci. Pol.Chem. Ed. 23 (1985) 2117; EP-A 302 424). Узко распределенные по молекулярной массе полиолефины используют в прецизионном литье под давлением, в литье под давлением вообще и в производстве волокон. Для использования вытяжки, экструдирования, раздувного формования полых изделий и для получения пленок требуются широкие и бимодальные молекулярномассовые распределения полиолефинов.

Для полиэтилена реализуют такие продукты путем применения двух или более металлоценовых катализаторов EP-A 128 045; описанные системы являются ахиральными катализаторами и обусловливали при полимеризации пропилена образование атактического полипропилена. Однако атактический полипропилен не пригоден в качестве конструкционного материала.

Получение стереоблокполипропилена с $M_w/M_n$ от 13 до 15 известно из DE-OS 3 640 924. Эти каталитические системы также не пригодны для получения полиолефинов высокой тактичности. Кроме того, активность металлоценов при технически релевантных температурах и молекулярные массы полимеров слишком незначительны. На предложенных катализаторах получают при таких температурах только атактический полимер.

Известно, что благодаря применению гафноценового катализатора при определенной температуре полимеризации получается согласно EP-A 355 439 полипропилен с широким распределением.

Синдиотактические полипропилены с широким распределением молекулярной массой, полученные в присутствии гафноцена, описываются в EP-A 387 691.

Общие недостатки этих способов при промышленном применении состоят в слишком высокой стоимости гафниевых катализаторов в сочетании с их низкой полимеризационной активностью, которая дополнительно делает необходимой полную дорогостоящую очистку полученного полимера от остатков катализатора.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения полиолефина с широким ММР (более 3) полимеризацией олефина в суспензии, растворе, газовой фазе в присутствии каталитической системы, состоящей из алюмоксана линейного или циклического типа или смеси алюмоксана с триалкилалюминием и по крайней мере двух металлоценов, имеющих различную хиральность, общей формулы

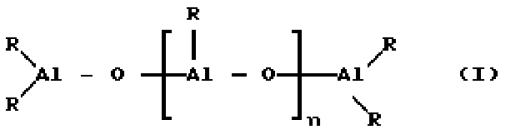
$R''(C_5(R')_4)_2MeQ_p$,

где $(C_5(R')_4)$ замещенный циклопентадиенил или инденил, Me цирконий и гафний. (EP 0310734, кл. C 08 F 4/60, 1989).

Однако известным способом не удалось получить синдиотактический полиолефин с высокой стереоспецифичностью, при этом металлоцен проявлял недостаточно высокую активность.

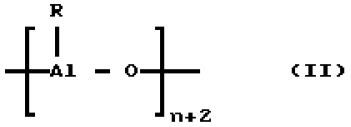
Целью изобретения является разработка способа получения синдиотактических полиолефинов с молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n \geq 3{,}0$ и высокой стереоспецифичностью в присутствии высокоактивного металлоценового катализатора.

Поставленная цель достигается способом получения синдиотактического полиолефина путем полимеризации или сополимеризации линейных или циклических $C_3$-$C_{30}$ $\alpha$ олефинов в растворе, суспензии, или в газовой фазе при температуре (-60°) 200°C и давлении 0,5-100 бар в присутствии катализатора, включающего алюминоксан формулы I:



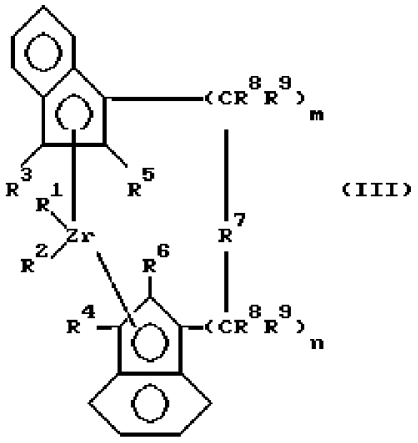
(I)

для линейного типа и/или формулы II

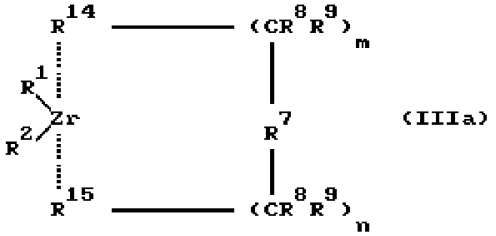


(II)

для циклического типа, где R являются одинаковыми или различными и означают $C_1$-$C_6$ алкил, $C_1$-$C_6$ фторалкил, $C_6$-$C_{18}$ арил, $C_1$-$C_6$ фторарил или водород, n целое число от 0 до 50, или смесь алюмоксана формулы I и/или формулы II с соединением $AlR_3$ и по крайней мере двух металлоценов в качестве металлоцена используют, по крайней мере, один цирконоцен формулы III и по крайней мере один цирконоцен формулы IIIa или по крайней мере два цирконоцена формулы III



(III)



(IIIa)

где $R^1$ и $R^2$ одинаковы или различны и означают атом водорода, $C_1$-$C_{10}$ -алкил, $C_1$-$C_{10}$ -алкокси, $C_6$-$C_{10}$ -арил, $C_6$-$C_{10}$ арилокси, $C_2$-$C_{10}$ -алкенил, $C_7$-$C_{40}$ -арилалкил, $C_8$-$C_{40}$ -арилалкенил или



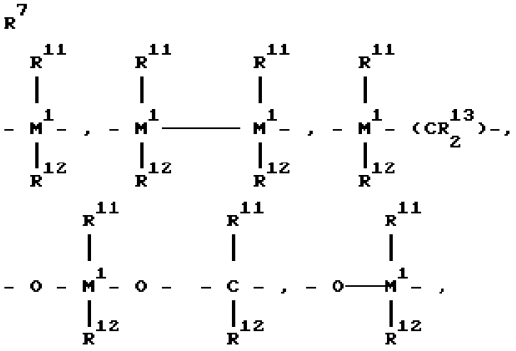
RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

атом галогена,

$R^3$ и $R^4$ одинаковы или различны и означают атом водорода, атом галогена, $C_1$-$C_{10}$ -алкил, который может быть галогенирован, $C_6$-$C_{10}$ арил, остаток $NR^{10}_2$, -$SR^{10}$, -$OSiR^{10}_3$, -$SiR^{10}_3$ или -$PR^{10}_2$; где $R^{10}$ атом галогена, $C_1$-$C_{10}$ -алкил или $C_6$-$C_{10}$ арил;

$R^5$ и $R^6$ одинаковы или различны и имеют указанные для $R^3$ и $R^4$ значения при условии, что $R^3$ и $R^4$ не являются водородом,



$BR^{11}$,$AlR^{11}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-,SO,$SO_2$,$NR^{11}$,CO, -$PR^{11}$ или P(O) $R^{11}$,

причем $R^{11}$, $R^{12}$ и $R^{13}$ одинаковы или различны и означают атом водорода, атом галогена, $C_1$-$C_{10}$ алкил, $C_1$-$C_{10}$ фторалкил, $C_6$-$C_{10}$ арил, $C_6$-$C_{10}$ фторарил-, $C_1$-$C_{10}$ -алкокси, $C_2$-$C_{10}$ алкенил-, $C_7$-$C_{40}$ -алкиларил или $R^{11}$ и $R^{12}$, или $R^{11}$ и $R^{13}$ соответственно образуют со связывающими их атомами кольцо и $M^1$ кремний, германий или олово;

$R^8$ и $R^9$ одинаковы или различны и имеют указанное для $R^{11}$ значение;

$R^{11}$ и $R^{15}$ одинаковы или различны и означают одно- или многоядерный углеводородный остаток, который может образовать с атомом циркония сэндвичевую структуру, и m и n одинаковы или различны и равны 0, 1 или 2, причем сумма m плюс n равна нулю, 1 или 2. Алкил может быть линейным и разветвленным. Галоген (галогенированный) означает фтор, хлор, бром или йод, предпочтительно фтор или хлор;

$R^1$ и $R^2$ одинаковы или различны и означают атом водорода, $C_1$-$C_{10}$ -, предпочтительно $C_1$-$C_3$-алкил, $C_1$-$C_{10}$ -, предпочтительно $C_1$-$C_3$-алкокси, $C_6$-$C_{10}$-, предпочтительно $C_6$-$C_8$ арил, $C_6$-$C_{10}$-, предпочтительно $C_6$-$C_8$ арилокси, $C_2$-$C_{10}$ -, предпочтительно $C_2$-$C_4$- алкенил, $C_7$-$C_{40}$, предпочтительно $C_7$-$C_{10}$ -арилалкил, $C_7$-$C_{40}$ -, предпочтительно $C_7C_{12}$ -алкиларил, $C_8$-$C_{40}$ предпочтительно $C_8$-$C_{12}$ -арилалкенил или атом галогена, предпочтительно хлор;

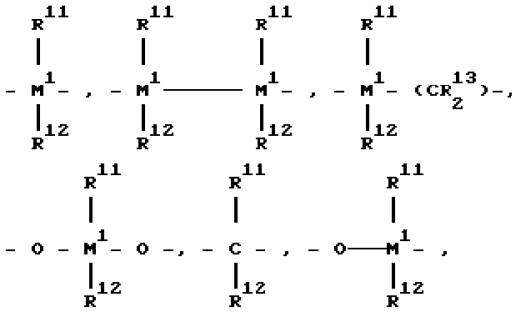
$R^3$ и $R^4$ одинаковы или различны и означают атом водорода, атом галогена, предпочтительно фтор-, хлор- или бром-атом, $C_1$-$C_{10}$, предпочтительно $C_1$-$C_4$ алкил, который может быть галогенирован, $C_6$-$C_{10}$-, предпочтительно $C_6$-$C_8$-арил,

$-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ или $-PR^{10}_2$

остаток, где $R^{10}$ атом галогена, предпочтительно атом хлора, или $C_1$-$C_{10}$ -, предпочтительно $C_1$-$C_3$ -алкил или $C_6$-$C_{10}$ -, предпочтительно $C_6$-$C_8$-арил. Особенно предпочтительны $R^3$ и $R^4$ - водород;

$R^5$ и $R^6$ одинаковы или различны, предпочтительно одинаковы и имеют указанные для $R^3$ и $R^4$ значения при условии, что $R^5$ и $R^6$ не могут быть водородом. Предпочтительны $R^5$ и $R^6$ - $C_1$-$C_4$ алкил, который может быть галогенирован, как метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил или трифторметил, в особенности, метил.

$R^7$ - это



$BR^{11}$, $AlR^{11}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO, -$SO_2$, -$NR^{11}$, -CO, -$PR^{11}$ или -P(O)$R^{11}$, причем $R^{11}$, $R^{12}$ и $R^{13}$ одинаковы или различны и означают атом водорода, атом галогена, $C_1$-$C_{10}$-, предпочтительно $C_1$-$C_4$-алкил, в особенности, метил, $C_1$-$C_{10}$ фторалкил, предпочтительно $CF_3$, $C_6$-$C_{10}$-, предпочтительно $C_6$-$C_8$

арил, $C_6$-$C_{10}$ фторарил, предпочтительно пентафторфенил, $C_1$-$C_{10}$ -, предпочтительно $C_1$-$C_4$-алкокси, в особенности метокси-группу, $C_2$-$C_{10}$-, предпочтительно $C_2$-$C_4$-алкенил, $C_7$-$C_{40}$-, предпочтительно $C_7$-$C_{10}$-арилалкил, $C_8$-$C_{40}$-, предпочтительно $C_8$-$C_{12}$ -арилалкенил или $C_7$-$C_{40}$, предпочтительно $C_7$-$C_{12}$ -алкиларил, или $R^{11}$ и $R^{12}$, или $R^{11}$ и $R^{13}$ соответственно образуют кольцо вместе со связывающими их автоматами;

$M^1$ кремний, германий или цинк, предпочтительно кремний и германий;

$R^7$ предпочтительно$CR^{11}R^{12}$,$SiR^{11}R^{12}$, $GeR^{11}R^{12}$, -O-, -S-,SO,$PR^{11}$ или -P(O)$R^{11}$;

$R^8$ и $R^9$ одинаковы или различны и имеют указанное для $R^{11}$ значение;

m и n, одинаковы или различны и означают нуль, 1 или 2, предпочтительно нуль или 1, причем сумма m плюс n равна нулю, 1 или 2, предпочтительно нулю или 1.

Предпочтительно $R^{14}$ и $R^{15}$ флоуренил, инденил и циклопентадиенил, причем эти радикалы могут содержать дополнительные заместители значений, указанных для $R^{11}$.

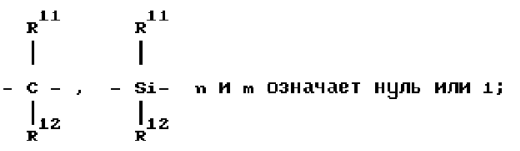
Таким образом, особенно предпочтительны металлоцены, в формуле III которых $R^1$ и $R^2$ одинаковы или различны и являются метилом или хлором, $R^3$ и



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

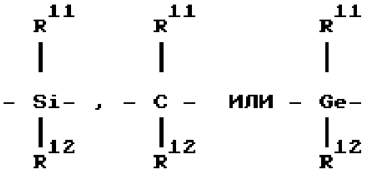
$R^4$ водород, $R^5$ и $R^6$ одинаковы или различны и являются метилом, этилом или трифторметилом, $R^7$ радикал




в особенности соединения, представленные в примерах.

Среди соединений, приведенных в примерах, особое значение имеют рац-диметилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид, рац-этилен(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид, рац-дифенилсилил (2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорид, рац-метилэтилен (2-метил-1-инденил) $_2$циркондихлорид и рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил) $_2$циркондихлорид.

Особенно предпочтительны металлоцены формулы IIIa, для которых $R^1$ и $R^2$ одинаковы или различны и являются метилом или хлором, $R^7$ - остаток




n + m нуль или 1 и

$R^{14}$ и $R^{15}$ одинаковы или различны и означают флуоренил, инденил или замещенный циклопентадиенил, в особенности соединения IIIa, приведенные в примерах выполнения.

Особое значение имеют рац-фенил (метил) силил (инденил)$_2$ циркондихлорид, дифенилметилен (9-флуоренил) (циклопентадиенил) циркондихлорид, изопропилиден (9-флуоренил) (циклопентадиенил) циркондихлорид, рац-диметилсилил (2,3,5-триметил-1-циклопентадиенил) $_2$ циркондихлорид, рац-диметилсилил (инденил)$_2$циркондихлорид, рац-диметилгермил(инденил)$_2$-циркондихлорид, рац-диметилсилил(инденил) $_2$циркондиметил, рац-фенил(винил)силил(инденил)$_2$ циркондихлорид,

рац-$H_2C$-$CH_2$-$CH_2$-Si <инденил>$_2$цирконди хлорид

,

рац-диметилсилил(2,4-диметилциклопентадиенил)$_2$ циркондихлорид, рац-изопропилиден(инденил)$_2$ циркондихлорид, рац-диметилсилил-(2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)$_2$ циркондихлорид, рац-этилен(инденил)$_2$циркондихлорид, рац-метилен (3-t-бутил-1-циклопентадиенил) $_2$циркондихлорид, рац-диметилсилил(4,7-диметил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид.

Металлоцены с $C_5$-симметрии в варианте соединений формулы IIIa, например $R^{11}R^{12}C$(флуоренил) (циклопентадиенил)циркондиметил применяются для получения синдиотактической части в полиолефине.

Понятие $C_5$-симметрия означает, что соответствующие металлоцены перпендикулярны к плоскости, которая образована Zr, $R^1$ и $R^2$, образуют зеркальную поверхность. Линии, делящие пополам $R^1$-Zr-$R^2$, проходят в этой зеркальной плоскости. Симметрия ограничивается в части молекулы циркония, т.к. мостики -($CR^8R^9$)$_n$-$R^7$-($CR^8R^9$)$_m$ не принимаются во внимание. $C_5$ симметрию следует понимать формально, так как сдвиги в названной части молекулы, вызванные мостиками вследствие структуры, в объеме настоящего изобретения не рассматриваются.

Хиральные металлоцены применяются в качестве рацематов для получения высокоизотактических полиолефинов. Но можно применять чистую R- или -S-форму. С использованием чистых изомерных форм можно получить оптически активный полимер. Если отделяют мезоформу металлоцена, то тогда активный центр полимеризации (атом металла) в этих соединениях на центральном металле не является больше хиральным и не образуется высокотактический полимер. Если мезоформа не отделяется с изотактической формой полимера, образуется также атактический полимер. Для определенного применения например, для мягких формовочных изделий, это может быть желательно.

Разделение стереоизомеров в принципе известно.

Металлоцены III и IIIa могут быть получены по известной схеме реакции ср. Journal of Organomet. Chem. (1985) 63-67 и EP-A 320762, представленной в конце патента.

Выбор металлоцена для полимеризации олефинов для получения широко- или многомодального распределения полиолефина может происходить путем контрольной полимеризации с металлоценом.

При этом олефин полимеризуют и определяют среднюю молекулярную массу $M_w$ полиолефина также, как и его молекулярномассовое распределение $M_w/M_n$ с помощью гельпроникающей хроматографии. В зависимости от желаемого молекулярномассового распределения комбинируют металлоцены.

Используя активности, посредством компьютерной обработки комбинированных гельпроникающих кривых можно без проблем определить по структуре металлоценов и количественному соотношению металлоценов каждое желаемое молекулярномассовое распределение.

Число применяемых согласно изобретению цирконоценов составляет предпочтительно 2 или 3, в особенности 2. Однако можно также применять и большее число (как, например, 4 или 5) в любой комбинации III и IIIa.

С использованием выявленных полимеризационной активности и молекулярной массы при различных температурах полимеризации, в присутствии водорода как регулятора молекулярной массы или в присутствии сополимеров можно



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

сделать еще более точной модель и расширить применимость способа согласно изобретению.

В качестве сокатализатора применяется алюмоксан формулы I и/или II, причем n означает целое число от 0 до 50, предпочтительно 10-35.

Предпочтительно остатки R одинаковые и означают метил, изобутил, фенил или бензил, особенно предпочтителен метил.

Если остатки R различны, то они предпочтительно метил и водород или альтернативно метил и изобутил, причем предпочтительнее содержатся водород или изобутил 0,01%-40% (число остатков R).

Вместо алюмоксана при полимеризации можно применять в качестве катализатора смесь, состоящую из алюмоксана и $AlR_3$, причем R имеет вышеуказанное значение.

Алюмоксан может быть получен в различных видах известными способами. Один из способов, например, заключается в том, что углеводородное соединение алюминия и/или гидроалюмоуглеводородное соединение взаимодействуют с водой (газообразной, твердой, жидкой и связанной например как кристаллическая вода) в инертном растворителе (как, например, толуоле). Для получения алюмоксана с различными алкильными группами R в соответствии с желаемым составом подвергают взаимодействию два различных триалкилалюминия $AlR_3$ + $AlR_3$ с водой (ср. S. Pagynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 и EP-A 302 424)

Точная структура алюмоксана II и III не известна.

Независимо от способа получения общим является изменяющееся содержание алюмоксанов в не прореагировавшем исходном соединении алюминия, которое представлено в свободной форме или в виде аддукта.

Возможно предварительно активировать металлоцены раздельно или в виде смеси с люмоксаном формулы I и/или II до применения их в реакции полимеризации. Благодаря этому явно повышается полимеризационная активность и улучшается морфология частиц.

Предварительное активирование проводят в растворе. При этом предпочтительно растворять металлоцен как твердый продукт в растворе алюмоксана в инертном углеводороде. В качестве инертного углеводорода применяется алифатический или ароматический углеводород. Предпочтительно применяется толуол или $C_6$-$C_{10}$ -углеводород.

Концентрация алюмоксана в растворе лежит в пределах от примерно 1 мас. до границы насыщения, предпочтительно от 5 до 30 мас. соответственно в расчете на общий раствор. Металлоцены могут применяться в одинаковой концентрации, предпочтительно в количестве от $10^{-4}$ до 1 моля на моль алюмоксана. Время предварительного активирования составляет от 5 мин до 60 ч, предпочтительно 5-60 мин. Работают при температуре от -78°C до 100°C, предпочтительно при 0°-70°C.

Металлоцены могут также предварительно полимеризоваться или наноситься на носитель. Для предварительной полимеризации предпочтительно применять олефин(ы) (или один из них), применяемые в полимеризации.

Подходящие носители силикагель, окись алюминия, твердый алюмоксан или другие неорганические материалы. Подходящим носителем является также порошок полиолефина в тонко диспергированной форме.

Возможный вариант способа согласно изобретению состоит в том, что вместе или наряду с алюмоксаном в качестве сокатализатора применяют солеобразные соединения формулы $R_xNH_{4-x}BR_4$ или формулы $R_3PHBR_4$, при этом X=1,2 или 3, R алкил или арил, одинаковые или различные, и R арил, который может быть фторированным или перфторированным. В этом случае катализатор состоит из продукта реакции металлоценов с одним из названных соединений (ср. EP-A 277 004).

Для удаления катализаторных ядов, имеющихся в олефине, предпочтительна очистка алкилалюминием, например, $AlMe_3$ или $AlEt_3$. Такая очистка может быть достигнута непосредственно в полимеризационной системе, или олефин обрабатывают соединением алюминия перед введением в полимеризацию, а потом его снова отделяют.

Полимеризацию или сополимеризацию проводят в растворе, в суспензии или в газовой фазе непрерывно и периодически в одну или несколько стадий при температуре от -60°C до 200°C, предпочтительно 20 °-80°C. Полимеризуют и сополимеризуют линейные или циклические $C_3$-$C_{30}$ $\alpha$ -олефины формулы. Примерами таких олефинов являются пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил1-пентен, 1-октен, норборнен или норборнадиен.

В качестве регулятора молекулярной массы в случае необходимости добавляют водород.

Различная реакционная способность металлоцена приводит к желаемому молекулярномассовому распределению.

Суммарное давление в системе полимеризации составляет 0,5-100 бар. Предпочтительная полимеризация в диапазоне давления от 5 до 64 бар.

При этом металлоцены применяются в концентрации в расчете на переходный металл от $10^{-3}$ до $10^{-8}$, предпочтительно $10^{-4}$ - $10^{-7}$ моля переходного металла на $дм^3$ растворителя, соответственно на $дм^3$ реакционного объема. Алюмоксан или смесь алюмоксан/$AlR_3$ применяется в концентрации от $10^{-6}$ до $10^{-1}$ моля, предпочтительно $10^{-4}$ до $10^{-2}$ моль на $дм^3$ растворителя, соответственно на $дм^3$ реакционного объема. Но однако возможны более высокие концентрации.

Если проводить полимеризацию в суспензии или растворе, то применяется инертный растворитель, используемый в способе при пониженном давлении по Циглеру. Если работают в алифатическом или циклоалифатическом углеводороде, то в качестве такого примера можно привести бутан, пентан, гексан, гептан, декан, изооктан, циклогексан, метилциклогексан.

Кроме того, можно использовать бензин



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

или гидрированную фракцию дизельного масла. Пригоден также толуол. Предпочтительно полимеризовать в жидком полимере.

Если применять инертные растворители, мономеры дозируют в газообразном или жидком виде.

Продолжительность полимеризации любая, поскольку применяемая согласно изобретению катализаторная система выявляет только незначительное, зависящее от времени падение полимеризационной активности.

Способ согласно изобретению отличается тем, что описанные металлоцены с высокой полимеризационной активностью в технически интересном температурном диапазоне между 20°C и 80°C дают полимеры с широким, модальным или мультимодальным молекулярномассовым распределением, высокой молекулярной массой, высокой стереоспецифичностью и хорошей морфологией частиц. Полиолефины обладают высоким индексом синдиотактичности.

Полимеры согласно изобретению особо пригодны для получения пленок, в частности, прозрачных пленок, для получения изделий глубокой протяжкой, полиолефиновых пен, экструдирования, а также для получения полых тел и полых бластоформ.

Обозначения:

VZ = вязкость в $см^3/г$

$M_w$ = усредненный молекулярно-массовый вес в г/моль } усредняется посредством гельпроникающей хроматографии

$M_w/M_n$ = молекулярномассовая дисперсность

II = изотактический индекс (mm+1/2mr) } усредняется посредством спектроскопии $^{13}$ с-ЯМР

SI = синдиотактический индекс (rr+1/2mr)

MFI (230/5) индекс плавления, рассчитывается по DIN 53735; 230 °C температуре плавления и нагрузке 5 кг.

Пример 1. Сухой реактор объемом 24 $дм^3$ продули азотом и заполнили 12 $дм^3$ жидкого пропилена. Затем добавили 39 $см^3$ толуольного раствора метилалюмоксана (соответственно 52 ммоля Al, средняя степень олигомеризации метилалюмоксана была n= 19) и реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при 30°C. Параллельно с этим в 15 $см^3$ толуольного раствора метилалюмоксана растворили 13,5 мг (0,025 ммоля) рац-фенил метилсилил (2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорида и 51,0 мг (0,10 ммоля) рац-фенил(метил)силил(1-инденил)циркондихлорида и через 15 мин добавили в реактор. Полимеризовали при 30°C в течение 3 ч. Окончание полимеризации осуществили добавлением 12 л газообразного $CO_2$. Получено 1,85 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой смеси 9,6 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 331 $см^3/г$; $M_w$ 411000 г/моль, $M_w/M_n$8,5, II=96,9%

Пример 2. Пример 1 повторили, в качестве компонентов металлоценовой смеси ввели 11,2 мг (0,025 ммоля) рац-этилен-(2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорида и 13,9 мг (0,025 ммоля) дифенилметилен-(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорида; температура полимеризации составила 60°C и время полимеризации было 1 ч. Получено 2,45 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой смеси 97,6 кг ПП/г металлоцена в час. VZ=255 $см^3/г$; $M_w$385000 г/моль, $M_w/M_n$=7,5. Фракционированием полученный полимер разделялся на фракцию изотактического полипропилена (II > 96%) и фракцию синдиотактического полипропилена (SI > 96%). Массовое соотношение составило приблизительно 1:1.

Пример 3. Пример 1 повторили, при этом в качестве компонентов металлоценовой смеси ввели 5,4 мг (0,010 ммоля) рац-фенил (метил) силил(2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорида и 5,4 мг (0,013 ммоля) диметилметилен (9-флуоренил)(циклопентадиенил) циркондихлорида, температура полимеризации была 70°C, и время полимеризации составляло 1 ч. Получено 2,2 кг смеси из приблизительно двух частей изотактического и одной части синдиотактического полипропилена, что соответствует активности металлоценовой смеси 203,7 кг ПП/г металлоцена в час. VZ= 172 $см^3/г$; $M_w$=186500 г/моль, $M_w/M_n$= 3,0.

Пример 4. Пример 1 повторили, при этом в качестве компонентов металлоценовой смеси ввели 4,8 мг (0,01 ммоля) рац-$Me_2Si$(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 21,2 мг (0,05 ммоля) рац-$Me_2$-Si(2,3,5-триметилциклопентадиенил)$_2$ циркондихлорида и температура полимеризации составляла 50 °C. Получено 2,57 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой смеси 3,29 кг ПП/г металлоцена в час. VZ=194 $см^3/г$; $M_w$=261000 г/моль, $M_w/M_n$ 7,9, II 98,5%

Пример 5. Пример 1 повторили, при этом в качестве компонентов металлоценовой смеси ввели 4,5 мг (0,008 ммоля) рац-фенил(метил) силил(2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорида и 6,6 мг (0,015 ммоля) рац-диметилсилил(инденил)$_2$ циркондихлорида. Время полимеризации было 1 ч, температура полимеризации составляла 50 °C. Получено 1,35 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой смеси 121,6 кг ПП/г металлоцена в час. VZ= 154 $см^3/г$; $M_w$ 133000 г/моль, $M_w/M_n$ 5,2, II=96,0%

Пример 6. Пример 1 повторили, в качестве компонентов металлоценовой смеси применили 2,4 мг (0,005 ммоля) рац-диметилсилил-(2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорида и 2,5 мг (0,005 ммоля) рацдиметилгермил(инденил)$_2$циркондихлорида. Оба металлоцена были соответственно по отдельности растворены в 7,5 $см^3$ толуольного раствора метилалюмоксана, спустя 15 мин эти растворы дозировали в полимеризационную систему. Получено 1,57 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 320,4 Пп/г металлоцена в час. VZ= 105 $см^3/г$; $M_w$= 1140000 г/моль, $M_w/M_n$- 4,1, II= 96,3

Пример 7. Пример 6 повторили, в качестве металлоценов применили, однако, 4,8 мг (0,01



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

ммоля)
рац-диметилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 1,5 мг (0,004 ммоля) рац-диметилсилил(инденил)$_2$циркондиметила. Получено 2,08 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 330,2 кг ПП/г металлоцена в час. VZ= 121 см$^3$/г; $M_w$=101900 г/моль, $M_w/M_n$= 4,0, II-96%

Пример 8. Пример 6 повторили, однако, в качестве металлоценов применили 2,7 мг (0,005 ммоля) рац-фенил(метил)силил(2-метил1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 20,5 мг 0,04 ммоля рац-фенил(винил)силил(инденил)$_2$ циркондихлорида. Получено 2,17 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 93,5 кг РР/г металлоцена в час. VZ 102 см$^3$/г; $M_w$= 79400 г/моль, $M_w/M_n$ 3,3, II 96,9%

Пример 9. Пример 6 повторили, однако в качестве металлоценов применили 4,8 мг (0,01 ммоля) рац-диметилсилил (2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 9,2 мг (0,02 ммоля)

рац-$H_2C-CH_2-CH_2-Si$ (инденил)$_2$циркондихлорида.

Получено 1,82 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 130 кг ПП/г металлоцена в час. VZ= 145 см$^3$/г; $M_w$ 185500 г/моль, $M_w/M_n$ 3,6, II 96,8%

Пример 10. Пример 6 повторили, однако в качестве металлоценов применили 2,7 мг (0,005 ммоля) рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 2,4 мг (0,006 ммоля) рац-диметилсилил(2,4-диметилциклопентадиенил)$_2$ циркондихлорида. Получено 1,31 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 256,9 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 118 см$^3$/г; $M_w$=129500 г/моль, $M_w/M_n$ 3,8, II 98,0%

Пример 11. Пример 1 повторили, однако в качестве металлоценов применили 26,9 мг (0,05 ммоля) рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 32,5 мг (0,08 ммоля) рац-диметилсилил(2,4-диметилциклопентадиенил)$_2$циркондихлорида. Время полимеризации 2 ч. Получено 2,32 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 19,5 кг ПП/г металлоцена в час. VZ= 386 см$^3$/г; $M_w$= 436000 г/моль, $M_w/M_n$= 7,2, II 98,5%

Пример 12. Пример 1 повторили, в качестве металлоценов применили, однако, 9,2 мг (0,02 ммоля) рац-метилэтилен (2-метил-1-инденил)$_2$циркондихлорида и 8,6 мг (0,02 ммоля) рац-диметилметилен(1-инденил)$_2$ циркондихлорида и температура полимеризации составила 50°С. Получено 1,42 кг полипропилена, что соответствует активности металлоцена 266 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 101 см$^3$/г; $M_w$= 123000 г/моль, $M_w/M_n$8,5, II 91,6%

Пример 13. Сухой реактор объемом 24 дм$^3$ продули азотом и заполнили 24 дм$^3$ водорода, а также 12 дм$^3$ жидкого пропилена. Затем добавили 10 мл толуольного раствора триметилалюминия (соответствующего 26 ммолям $AlMe_3$) и в течение 15 мин перемешивали реакционную смесь при 40°С. Параллельно с этим в 15 см$^3$ раствора метилалюмоксана (20 ммолей Al, толуол) растворили 5,4 мг (0,01 ммоля) рац-фенил (метил)-силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 4,9 мг (0,01 ммоля) рац-диметилгермил(инденил)$_2$ циркондихлорида и через 15 мин добавили в реактор. Содержимое реактора выдержали при 65°С в течение 3 мин и при этой температуре полимеризовали в течение часа. Полимеризацию остановили путем добавления 12 л газообразного $CO_2$, удалили избыточный пропилен и сушили полимерный порошок при 80°С/100 мбар. Получено 2,25 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой смеси 218,5 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 91 см$^3$/г; $M_w$- 72800 г/моль, $M_w/M_n$ 4,6, II 96,8%

Пример 14. Пример 1 повторили, в качестве металлоценов, однако, применили 5,4 мг (0,010 ммоля) рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 27,0 мг (0,056 ммоля) рац-диметилсилил(2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и температура полимеризации 50°С, время полимеризации 1,5 ч. Получено 1,51 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 31,1 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 187 см$^3$/г; $M_w$= 132500 г/моль, $M_w/M_n$ 4,1 II 97,6%

Пример 15. Повторили пример 1, в качестве металлоценов применили, однако, 4,8 мг (0,010 ммоля) рац-диметилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 7,0 мг (0,017 ммоля) рац-этилен (1-инденил)$_2$-циркондихлорида. Температура полимеризации была 50°С и продолжительность полимеризации 1 ч. Получено 1,50 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 127,1 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 125 см$^3$/г; $M_w$= 129500 г/моль, $M_wM_w$ 5,3, II 95,4%

Пример 16. Повторили пример 1, в качестве металлоценов применили 6,0 мг (0,010 ммоля) рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида, 6,0 мг (0,013 ммоля) рац-дифенилсилил(1-инденил)$_2$-дихлорида и 36,0 мг (0,083 ммоля) рац-диметилсилил(2,3,5-триметилциклопентадиенил)$_2$циркондихлорида, температура полимеризации составляла 40 °С и продолжительность полимеризации 2 ч. Получено 1,79 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 18,6 кг Пп/г металлоцена в час. VZ= 267 см$^3$/г; $M_w$= 293000 г/моль, $M_w/M_n$= 5,7, II 98,0% MFI (230/5) 24,6 дг мин$^{-1}$.

Пример 17. Сухой реактор объемом 24 дм$^3$ промыли пропиленом и наполнили 12 дм$^3$ жидкого пропилена, а также 20 мл толуольного раствора триметилалюминия (соответствующими 52 ммолям $AlMe_3$). Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при 30°С. Параллельно с этим в 20



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

см $^3$ раствора метилалюмоксана (27 ммолей Al, толуол) растворили 3,0 мг (0,005 ммоля) рац-дифенилсилил (2-метил-1-инденил) $_2$циркондихлорида, 2,0 мг (0,004 ммоля) рац-диметилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 2,0 мг (0,004 ммоля) рац-диметилгермил(1-инденил)$_2$ циркондихлорида и спустя 15 мин поместили в реактор. Полимеризацию вели при 65°С в течение 1,5 ч. Получено 1,59 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 151,5 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 153 см$^3$/г; $M_w$ 195000 г/моль, $M_w/M_n$=5,8, II=96,0% MFI (230/5)=87 дг мин$^{-1}$.

Пример 18. Повторили пример 1, в качестве же металлоценов применили 6,0 мг (0,01 ммоля) рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 45,0 мг (0,108 ммоля) рац-метилен(3- -бутил-1-циклопентадиенил) $_2$циркондихлорид а, температура полимеризации 40°С и время полимеризации 4 ч. Получено 1,63 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 8,0 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 358 см$^3$/г; $M_w$= 354000 г/моль, $M_w/M_n$ 12,5, II 93,5%

Пример 19. Пример 1 повторили, в качестве же металлоценов применили 6,0 мг (0,010 ммоля) рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 6,0 мг (0,012 ммоля) рац-диметилсилил(4,7-диметил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида, температура полимеризации 40°С, время полимеризации 2 ч. Получено 0,85 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 35,4 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 324 см$^3$/г; $M_w$=325500 г/моль, $M_w/M_n$ 15,5, II 95,3%

Пример 20. Пример 1 повторили, в качестве же металлоценов применили 6,0 мг (0,010 ммоля) рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида и 7,2 мг (0,016 ммоля) рац-этилен(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида. Температура полимеризации 50°С, время полимеризации 2 ч. Получено 1,44 кг полипропилена, что соответствует активности металлоценовой системы 54,6 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 227 см$^3$/г; $M_w$ 406000 г/моль, $M_w/M_n$ 8,0, II 97,1%

Пример 21. Сухой реактор объемом 150 дм$^3$ продули азотом и при 20°С наполнили 80 дм$^3$ безароматической бензиновой фракцией, кипящей в пределах 100 °-120°С. Затем газовую камеру освобождали от азота путем 5-кратного закачивания пропилена до давления 2 бара и сброса давления. После добавления 50 л жидкого пропилена ввели 64 см$^3$ толуольного раствора метилалюмоксана (соответствующие 100 ммолям Al, молекулярная масса после криоскопического определения 990 г/моль) и содержимое реактора нагревали до 50°С. Путем добавления водорода содержание водорода в газовой камере реактора было установлено в размере 0,1% и далее поддерживалось во время всей полимеризации путем дополнительной подачи (проверка подводящих линий путем газовой хроматографии). 15,3 мг рац-метиленэтилен(2-метил-1-инденил) $_2$ циркондихлорида (0,033 ммоля), 6,3 мг рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида (0,012 ммоля) и 7,0 мг рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида (0,012 ммоля) растворили в 32 мл толуольного раствора метилалюмоксана (соответствующих 50 ммолям Al) и спустя 15 мин поместили в реактор. Температура полимеризации в реакторе поддерживалась 50°С в течение 7 ч при охлаждении, затем добавлением 2 бар газообразного $CO_2$ полимеризацию остановили и отделили образовавшийся полимер на нутч-фильтре от суспензии. Сушку продукта проводили в течение 24 ч при 80°С/200 мбар. Получено 16,4 кг полимерного порошка, что соответствует активности металлоцена, равной 81,9 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 206 см$^3$/г; $M_w$=248000 г/моль; $M_w/M_n$ 3,4; II 97,9% MFI (230/5) 32 г/10 мин, т.пл. 151°С. Продукт имел следующие механические характеристики: модуль растяжения E (по DIN 53457-Z) 1430 нмм$^{-2}$, ударная вязкость образца с надрезом ($a_{kv}$ по DIN 53453) при 23°С 5 мджмм$^{-2}$; Jzod ударная вязкость (по ISO 180/1 A) при 23 °С 69 мджмм$^{-2}$ и при -30°С 12 мджмм$^{-2}$; ударная вязкость образца с надрезом по Изоду (по ISO 180/1 A) при 23°С 3 мджмм$^{-2}$ и при -30°С 2 мджмм$^{-2}$; твердость при вдавливании шарика (прессованное изделие, подвергшееся температурной обработке, 358 N) 84 N мм$^{-2}$ и твердость при вдавливании шарика (литьевое изделие, 358 N, по DIN 53456) 75 N мм$^{-2}$.

Пример 22. Пример 21 повторили, но смесь металлоценов состояла из 6,3 мг рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорида (0,012 ммоля) и 2,9 мг рац-диметилсилил(1-инденил)$_2$ циркондихлорида (0,006 ммоля). Для полимеризации водород не применяли. Спустя 20 ч полимеризация окончилась. Получено 18,7 кг полимерного порошка, что соответствует активности металлоцена 101,6 кг ПП/г металлоцена в час. VZ 202 см$^3$/г; $M_w$ 296000 г/моль, $M_w/M_n$ 7,9; II 96,4% MFI (230/5) 39 г/10 мин; т.пл. 148°С. Продукт имел следующие механические характеристики: модуль растяжения E (по DIN 5347-Z) 1280 N мм$^{-2}$; ударная вязкость образца с надрезом ($a_{kv}$ по DIN 53453) при 23°С 3 мджмм$^{-2}$; Jzod ударная вязкость по ISO 180/1 C) при 23 °С 65 мждмм$^{-2}$ и при -30°С 11 мджмм$^{-2}$; Jzod ударная вязкость образца с надрезом (по ISO 180/1 A) при 23°С 3 мджмм$^{-2}$ и при -3О°С 2 мджмм$^{-2}$; твердость при вдавливании шарика 77 N мм$^{-2}$ (прессованное изделие, подвергшееся температурной обработке, 358 N) и 71 N мм$^{-2}$ (литьевое изделие, 358 N по DIN 53 456).

Схема реакции получения металлоценов III и IIIa.

## Формула изобретения:

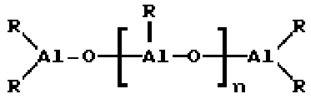
1. Способ получения синдиотактического



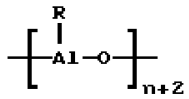
RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

полиолефина путем полимеризации или сополимеризации линейных или циклических $C_3$ - $C_{30}$-альфа-олефинов в растворе, суспензии или в газовой фазе в присутствии катализатора, включающего алюминоксан общей формулы I



для линейного типа и/или общей формулы II

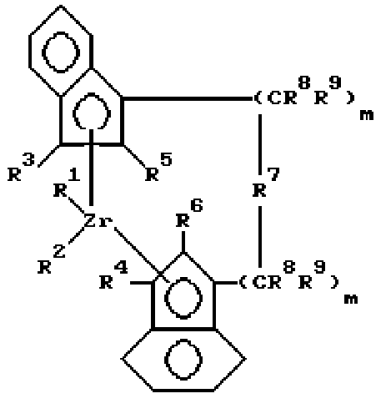


для циклического типа,

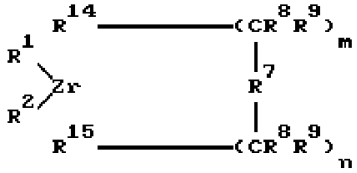
где R, одинаковые или различные, означают $C_1$ $C_3$-алкил, $C_1$ $C_6$-фторалкил, $C_6$ $C_{18}$-арил, $C_1$ $C_6$-фторарил или водород;

n 0 50, целое число,

или смесь алюмоксана общей формулы I и/или общей формулы II с соединением $AIR_3$ и по крайней мере два металлоцена, отличающийся тем, что полимеризацию проводят при -(60) 200 °C и 0,5 100,0 бар, а в качестве маталлоцена используют по крайней мере один цирконоцен формулы III



и по крайней мере один цирконоцен формулы IIIa



или по крайней мере два цирконоцена формулы III,

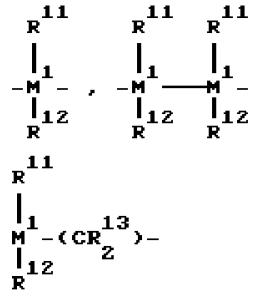
где $R^1$ и $R^2$, одинаковые или различные, означают водород, $C_1$ $C_{10}$-алкил, $C_1$ $C_{10}$-алкокси, $C_2$ $C_{10}$-алкенил, $C_7$ - $C_{40}$-арилалкил, $C_7$ $C_{40}$-алкиларил,

$C_8$ $C_{40}$-арилалкенил или галоген;

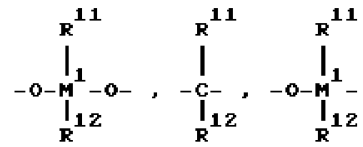
$R^3$ и $R^4$, одинаковые или различные, означают водород, галоген, $C_1$ $C_{10}$-алкил, который может быть галогенирован, $C_6$ $C_{10}$-арил, - $NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ или $-PR^{10}_2$-радикал, где $R^{10}$ галоген, $C_1$ $C_{10}$-алкил или $C_6$ $C_{10}$-арил;

$R^5$ и $R^6$, одинаковые или различные, имеют значения $R^3$ и $R^4$ при условии, что $R^5$ и $R^6$ не являются водородом;

$R_7$ -







$BR^{11}$,AIR



$^{11}$, -Ge-, -Sn-, -O-,

-S-,SO,$SO_2$,$NR^{11}$,CO,$PR^{11}$ или$P(O)R^{11}$,

причем $R^{11}$, $R^{12}$ и $R^{13}$, одинаковые или различные, означают водород, галоген, $C_1$ $C_{10}$-алкил, $C_1$ $C_{10}$-фторалкил, $C_6$ $C_{10}$-арил, $C_6$ $C_{10}$-фторарил, $C_1$ $C_{10}$-алкокси, $C_2$ $C_{10}$-алкенил, $C_7$ $C_{40}$-арилалкил, $C_8$ $C_{40}$-арилалкенил,

$C_7$ $C_{40}$-алкиларил или $R^{11}$ и $R^{12}$ или $R^{11}$ и $R^{13}$ соответственно образуют кольцо со связывающими их атомами;

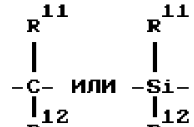
$M^1$ кремний, германий или олово;

$R^8$ и $R^9$, одинаковые или различные, соответствуют значениям $R^{11}$;

$R^{14}$ и $R^{15}$, одинаковые или различные, означают одно- или многоядерный углеводородный радикал, который может образовать сэндвичевую структуру с атомом циркония;

m и n 0,1 или 2, одинаковые или различные, причем m + n 0, 1 или 2.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в формуле III $R^1$ и $R^2$, одинаковые или различные, метил или хлор, $R^3$ и $R^4$ - водород, $R^5$ и $R^6$, одинаковые или различные, метил, этил или трифторметил, $R^7$ радикал



m + n 0 или 1.

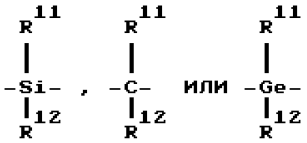
3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что в качестве соединения формулы III применяют
рац-диметилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид,
рац-этилен(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид,
рац-дифенилсилил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид,
рац-метилэтилен(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид или
рац-фенил(метил)силил(2-метил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид.

4. Способ по пп.1 3, отличающийся тем, что в формуле IIIa $R^1$ и $R^2$, одинаковые или различные, метил или хлор, $R^7$ радикал



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1



n + m 0 или 1, $R^{14}$ и $R^{15}$, одинаковые или различные, флуоренил, инденил или замещенный циклопентадиенил.

5. Способ по пп.1 4, отличающийся тем, что в качестве соединения формулы IIIa используют

рац-фенил(метил)силил(инденил)$_2$ циркондихлорид,

дифенилметилен-(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорид,

изопропилиден-(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорид,

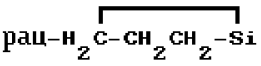
рац-диметил-силил(2,3,5-триметил-1-циклопентадиенил)$_2$циркондихлорид,

рац-диметилсилил(инденил)$_2$циркондихлорид,

рац-диметилгермил(инденил)$_2$ циркондихлорид,

рац-диметилсилил(инденил)$_2$циркондиметил,

рац-фенил (винил)силил(инденил)$_2$циркондихлорид,



циркондихлорид,

рац-диметилсилил-(2,4-диметилциклопентадиенил)$_2$циркондихлорид,

рац-изопропилиден(инденил)$_2$ циркондихлорид,

рац-диметилсилил(2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)$_2$циркондихлорид,

рац-этилен(инденил)$_2$циркондихлорид,

рац-метилен(3-t-бутил-1-циклопентадиенил)$_2$ циркондихлорид или

рац-диметилсилил(4,7-диметил-1-инденил)$_2$ циркондихлорид.

6. Способ по пп.1 5, отличающийся тем, что в качестве олефина используют пропилен.

RU 2101296 C1

RU 2101296 C1

$H_2R^c$ + ButylLi ⟶ $HR^cLi$

$H_2R^d$ + ButylLi ⟶ $HR^dLi$

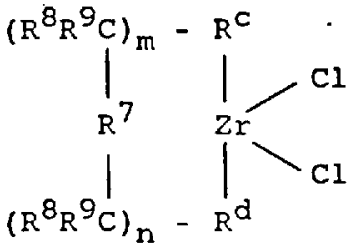
$\xrightarrow{X\text{-}(CR^8R^9)_m\text{-}R^7\text{-}(CR^8R^9)_n\text{-}X}$

$HR^c\text{-}(CR^8R^9)_m\text{-}R^7\text{-}(CR^8R^9)_n\text{-}R^dH$

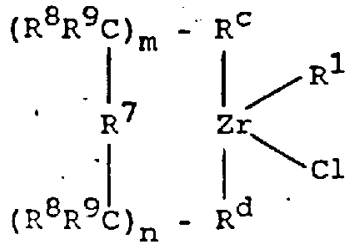
$LiR^c\text{-}(CR^8R^9)_m\text{-}R^7\text{-}(CR^8R^9)_n\text{-}R^dLi$

$\xrightarrow{2\ ButylLi}$

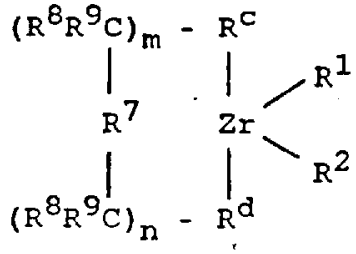
$\xrightarrow{ZrCl_4}$



$\xrightarrow{R^1Li}$

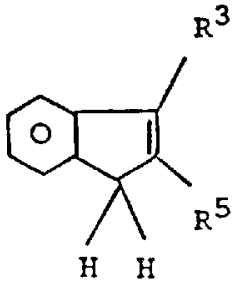


$\xrightarrow{R^2Li}$



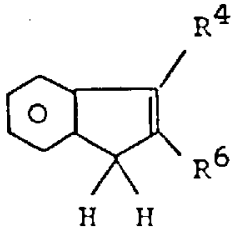
X = Cl, Br, I, O-Tosyl;

$H_2R^c$ =



für I oder $H_2R^{14}$ für Ia

$H_2R^d$ =

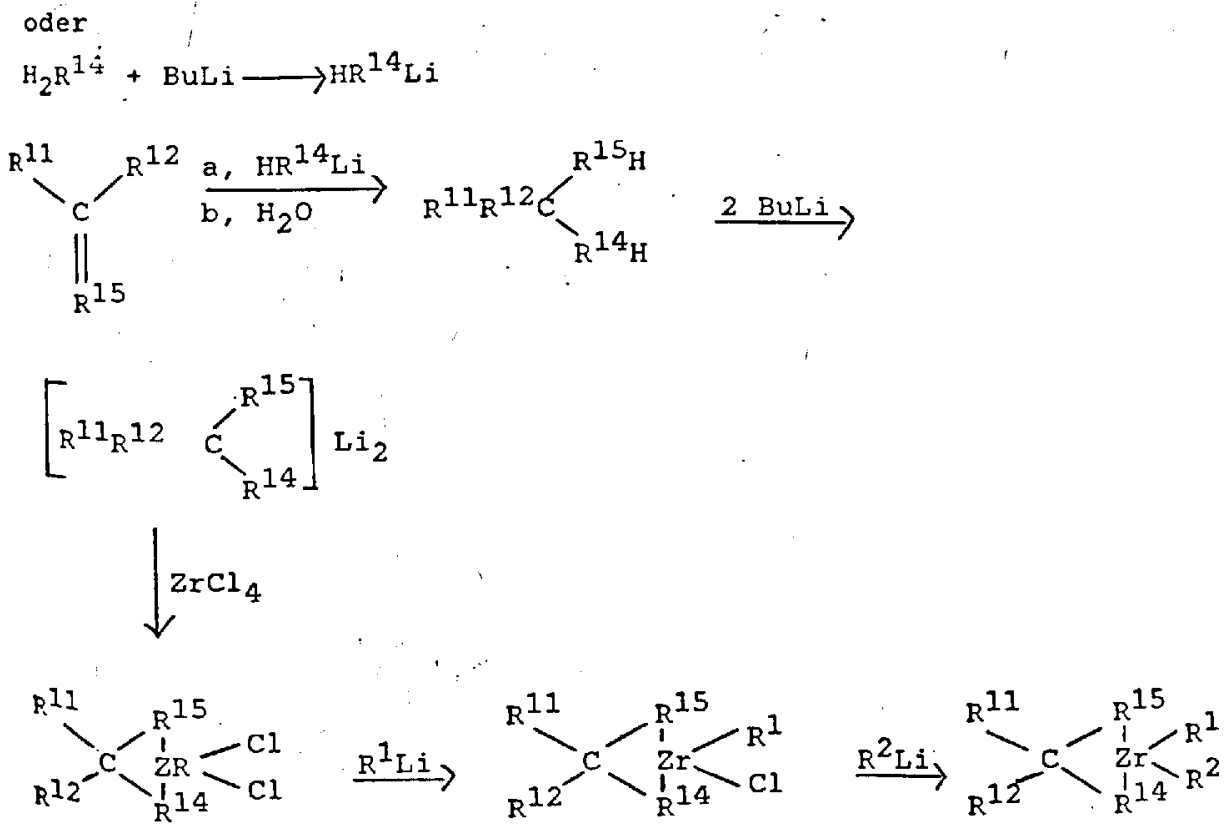


für I oder $H_2R^{15}$ für Ia

RU 2101296 C1

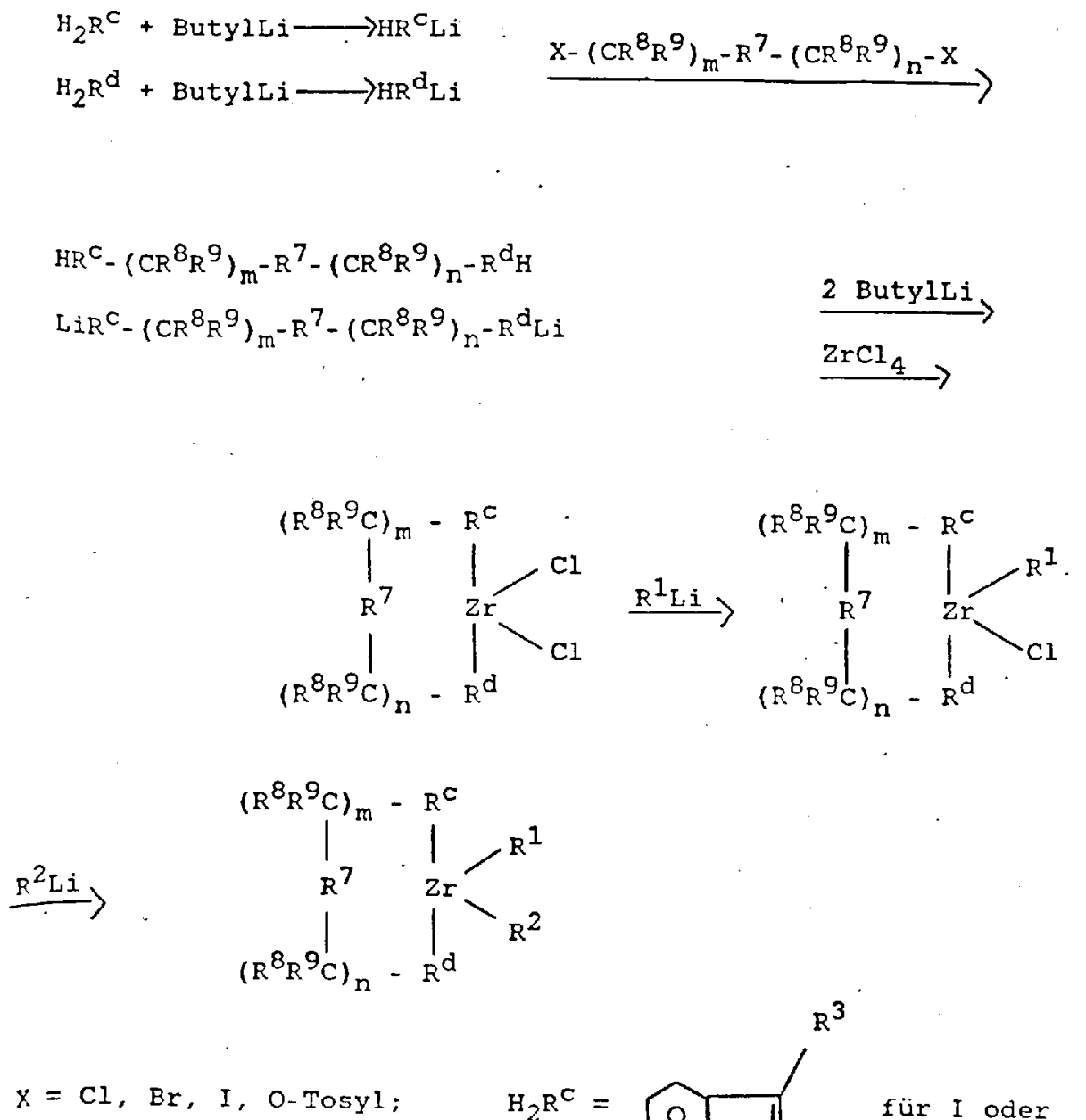
RU 2101296 C1

oder

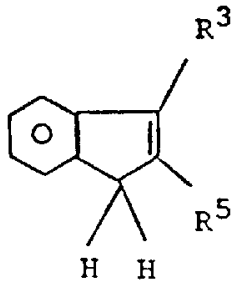


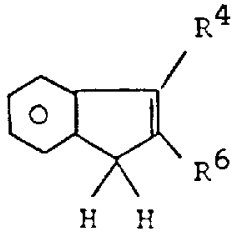
RU 2101296 C1

RU 2101296 C1



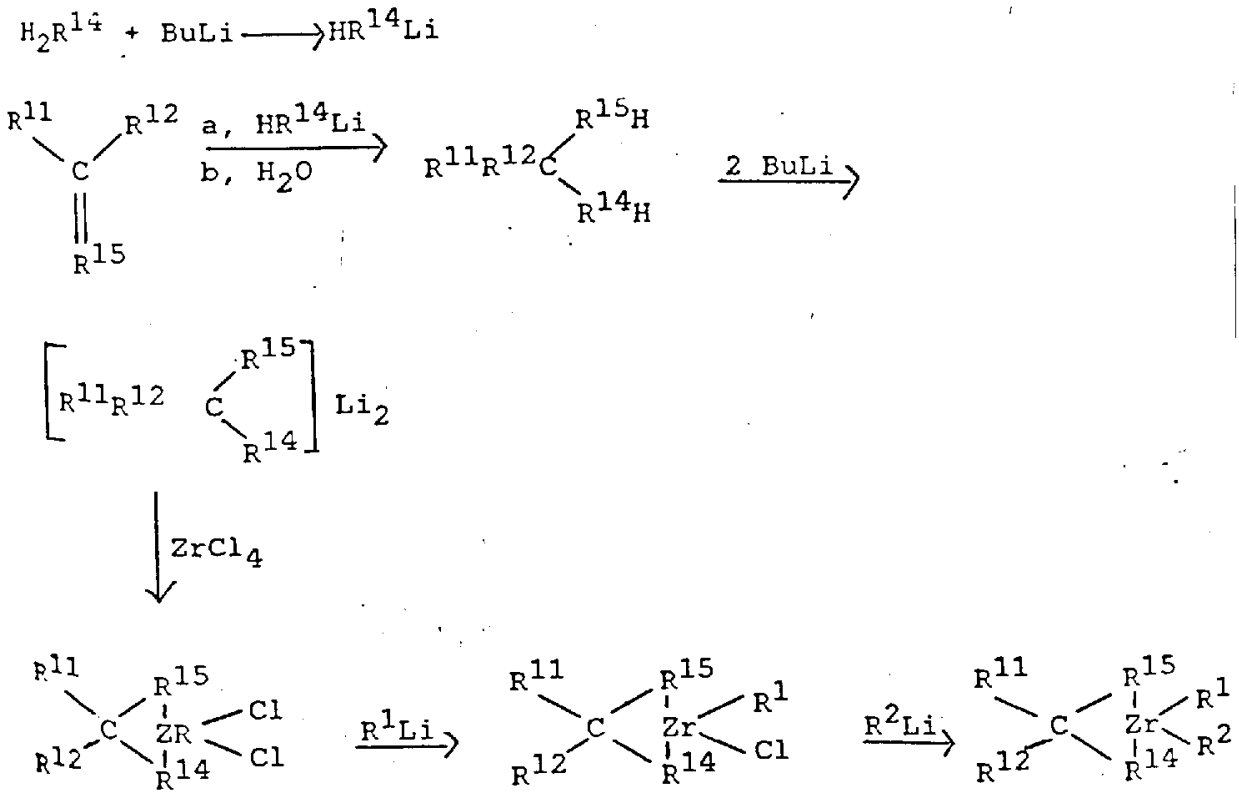

X = Cl, Br, I, O-Tosyl;

$H_2R^c$ =  für I oder $H_2R^{14}$ für Ia

$H_2R^d$ =  für I oder $H_2R^{15}$ für Ia

RU 2101296 C1

RU 2101296 C1



RU 2101296 C1

RU 2101296 C1