



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21), (22) Заявка: 2007102704/04, 27.06.2005

(30) Конвенционный приоритет:
25.06.2004 US 10/876,930

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2008 Бюл. № 21

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
25.01.2007(86) Заявка РСТ:
US 2005/022998 (27.06.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/004789 (12.01.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Г.Б. Егоровой

(71) Заявитель(и):

ШЕВРОН ФИЛЛИПС КЕМИКАЛ КОМПАНИ, ЛП
(US)

(72) Автор(ы):

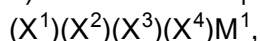
ДЖЕНСЕН Майкл (US),
МАРТИН Джозел Л. (US),
МАКДЭНИЕЛ Макс П. (US),
РОЛФИНГ Дэвид К. (US),
ЯН Цин (US),
ТОРН Мэттью Дж. (US),
СУКХАДИА Ашиш (US),
ЮЙ Юлу (US),
ЛАНЬЕР Джерри Т. (US)

(54) КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С НИЗКИМИ
УРОВНЯМИ ДЛИННОЦЕПНОГО ВЕТВЛЕНИЯ

(57) Формула изобретения

1. Композиция катализатора, содержащая продукт контакта, по меньшей мере, одного анса-металлоцена, по меньшей мере, одного алюминийорганического соединения и, по меньшей мере, одного активатора-носителя, где

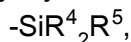
а) анса-металлоцен включает в себя соединение, имеющее формулу:



где M^1 представляет собой титан, цирконий или гафний;

(X^1) и (X^2) независимо представляют собой цикlopентадиенил, инденил, флуоренил или их замещенный аналог, где, по меньшей мере, один из (X^1) и (X^2) является замещенным;

по меньшей мере, один заместитель замещенной (X^1) или (X^2) содержит ненасыщенную группу, имеющую формулу



где каждый R^4 независимо представляет собой гидрокарбильную группу или замещенную гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

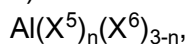
R^5 представляет собой алкенильную группу, алкинильную группу, алкадиенильную группу или их замещенный аналог, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

(X^1) и (X^2) соединяются посредством замещенной или незамещенной мостиковой группы, содержащей один атом, соединенный как с (X^1) , так и с (X^2) , где атом представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; и

любой заместитель на R^4 , любой заместитель на R^5 , любой заместитель на замещенной

мостиковой группе, любой дополнительный заместитель на (X^1) или (X^2), и (X^3) и (X^4) независимо представляют собой алифатическую группу, ароматическую группу, циклическую группу, сочетание алифатических и циклических групп, группу кислорода, группу серы, группу азота, группу фосфора, группу мышьяка, группу углерода, группу кремния, группу германия, группу олова, группу свинца, группу бора, группу алюминия, неорганическую группу, металлоорганическую группу или их замещенное производное, любая из них содержит от 1 до 20 атомов углерода; галогенид или водород;

b) алюминийорганическое соединение включает в себя соединение с формулой:



где (X^5) представляет собой гидрокарбил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода; (X^6) представляет собой алкоксид или арилоксид, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, галогенид или гидрид; и n представляет собой число от 1 до 3, включительно; и

c) активатор-носитель включает в себя

твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

слоистый минерал,

активатор-носитель, обменивающий ионы, или

любое их сочетание.

2. Композиция катализатора по п.1, в которой твердый оксид представляет собой окись кремния, окись алюминия, окись кремния - окись алюминия, алюмофосфат, фосфат алюминия, алюминат цинка, гетерополивольфраматы, окись титана, окись циркония, окись магния, окись бора, окись цинка, их смешанные оксиды или их смеси.

3. Композиция катализатора по п.1, в которой анион, отбирающий электроны, представляет собой фторид, хлорид, бромид, йодид, фосфат, трифлат, бисульфат, сульфат, фторборат, фторсульфат, трифторацетат, фосфат, фторфосфат, фторцирконат, фторсиликат, фтортитанат, перманганат, замещенный сульфонат, незамещенный сульфонат или любое их сочетание.

4. Композиция катализатора по п.1, в которой анион, отбирающий электроны, присутствует в активаторе-носителе, после кальцинирования, от 0,1 до 50 мас.%, по отношению к массе твердого оксида.

5. Композиция катализатора по п.1, в которой анион, отбирающий электроны, присутствует в активаторе-носителе, после кальцинирования, от 0,5 до 40 мас.%, по отношению к массе твердого оксида.

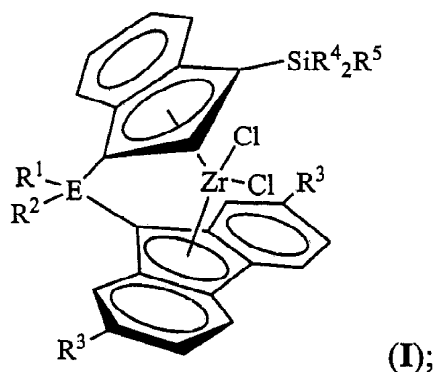
6. Композиция катализатора по п.1, в которой активатор-носитель дополнительно содержит металл или ион металла, такой как цинк, никель, ванадий, вольфрам, молибден, серебро, олово или любое их сочетание.

7. Композиция катализатора по п.1, в которой активатор-носитель представляет собой минеральную глину, сшитую глину, расслоенную глину, расслоенную глину в форме геля в матрице другого оксида, слоистый силикатный минерал, неслоистый силикатный минерал, слоистый алюмосиликатный минерал, неслоистый алюмосиликатный минерал или любое их сочетание.

8. Композиция катализатора по п.7, в которой минеральная глина включает в себя аллофан; смектит; монтмориллонит; нонтронит; гекторит; лапонит; галлуазит; вермикулит; слюду; различные виды фтористой слюды; хлорит; глину со смешанными слоями; волокнистые глины; сепиолит, аттапульгит, палигорскит; серпентиновую глину; иллит; сапонит или любое их сочетание.

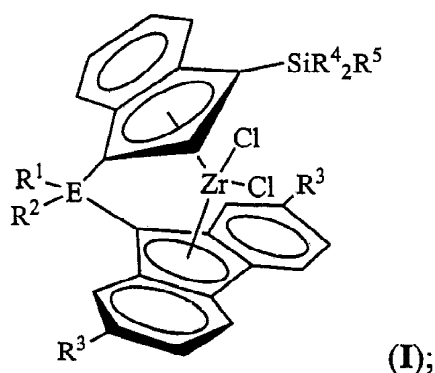
9. Композиция катализатора по п.1, в которой R^5 представляет собой 2-пропенил ($CH_2CH=CH_2$), 3-бутенил ($CH_2CH_2CH=CH_2$), 4-пентенил ($CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 5-гексенил ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 6-гептенил ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 7-октенил ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 3-метил-3-бутенил ($CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$), 4-метил-3-пентенил ($CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$) или их замещенный аналог.

10. Композиция катализатора по п.1, в которой анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



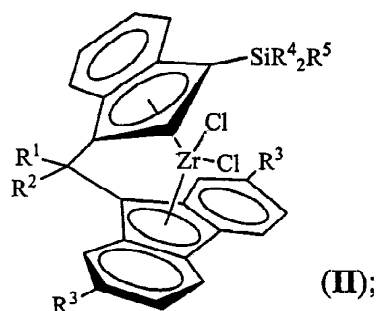
где E представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; R¹, R², R³ и R⁴ независимо представляют собой H или гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 12 атомов углерода; и R⁵ представляет собой алкенильную группу, имеющую от 3 до 12 атомов углерода.

11. Композиция катализатора по п.1, в которой анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



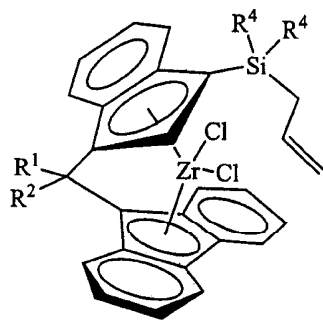
где E представляет собой атом углерода или кремния; R¹, R² и R⁴ независимо представляют собой метил или фенил; R³ представляет собой H или трет-бутил и R⁵ представляет собой 2-пропенил (CH₂CH=CH₂), 3-бутенил (CH₂CH₂CH=CH₂), 4-пентенил (CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 5-гексенил (CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 6-гептенил (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 7-октенил (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 3-метил-3-бутенил (CH₂CH₂C(CH₃)=CH₂) или 4-метил-3-пентенил (CH₂CH₂CH=CHC(CH₃)₂).

12. Композиция катализатора по п.1, в которой анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



где R¹ и R² независимо представляют собой метил или фенил; R³ представляет собой H или трет-бутил; каждый R⁴ независимо представляет собой метил, этил, пропил или бутил и R⁵ представляет собой 2-пропенил (CH₂CH=CH₂), 3-бутенил (CH₂CH₂CH=CH₂) или 4-пентенил (CH₂CH₂CH₂CH=CH₂).

13. Композиция катализатора по п.1, в которой анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



(III);

где R¹ и R² независимо представляют собой метил или фенил; и каждый R⁴ независимо представляет собой метил, этил, пропил или бутил.

14. Композиция катализатора по п.1, в которой анса-металлоцен представляет собой:

1-(η⁵-3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η⁵-9-флуоренил)-1-фенилэтан цирконий дихлорид;

1-(η⁵-3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η⁵-2,7-ди-трет-бутил-9-флуоренил)-1-фенилэтан цирконий дихлорид;

1-(η⁵-3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η⁵-9-флуоренил)-1-метилэтан цирконий дихлорид;

1-(η⁵-3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η⁵-2,7-ди-трет-бутил-9-флуоренил)-1-метилэтан цирконий дихлорид
или любое их сочетание.

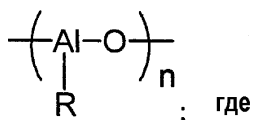
15. Композиция катализатора по п.1, в которой (X⁵) представляет собой метил, этил, изопропил, н-пропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, 1-гексил, 2-гексил, 3-гексил, изогексил, гептил или октил.

16. Композиция катализатора по п.1, в которой (X⁶) представляет собой фторид, хлорид, бромид, метоксид, этоксид или гидрид.

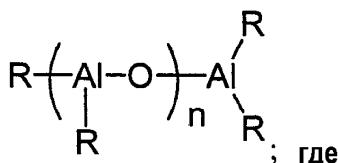
17. Композиция катализатора по п.1, в которой Al(X⁵)_n(X⁶)_{3-n} представляет собой триметилалюминий, триэтилалюминий, трипропилалюминий, трибутилалюминий, триизобутилалюминий, тригексилалюминий, триизогексилалюминий, триоктилалюминий, диэтилалюминий этоксид, диизобутилалюминий гидрид, диэтилалюминий хлорид или любое их сочетание.

18. Композиция катализатора по п.1, в которой активатор-носитель представляет собой хлорированную окись алюминия, фторированную окись алюминия, сульфатированную окись алюминия, фторированную окись кремния - окись алюминия, фторированный алюмофосфат, сшитую глину или любое их сочетание.

19. Композиция катализатора по п.1, дополнительно включающая в себя сокатализатор, содержащий, по меньшей мере, одно алюмоксановое соединение, где алюмоксан включает в себя циклический алюмоксан, имеющий формулу:



где R представляет собой линейный или разветвленный алкил, имеющий от 1 до 10 атомов углерода, и n представляет собой целое число от 3 до 10;
линейный алюмоксан, имеющий формулу:



где R представляет собой линейный или разветвленный алкил, имеющий от 1 до 10 атомов углерода, и n представляет собой целое число от 1 до 50;

алюмоксан со структурой клетки, имеющий формулу $R^t_{5m+\alpha} R^b_{m-\alpha} Al_{4m} O_{3m}$, где m представляет собой 3 или 4 и α представляет собой $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$; где $n_{Al(3)}$ представляет собой количество атомов алюминия с координационным числом три, $n_{O(2)}$ представляет собой количество атомов кислорода с координационным числом два, $n_{O(4)}$ представляет собой количество атомов кислорода с координационным числом 4, R^t представляет собой конечную алкильную группу и R^b представляет собой мостиковую алкильную группу; где R представляет собой линейный или разветвленный алкил, имеющий от 1 до 10 атомов углерода; или

любое их сочетание.

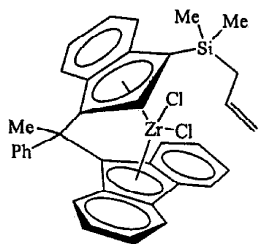
20. Композиция катализатора по п.1, дополнительно включающая в себя сокатализатор, содержащий борорганическое соединение, где борорганическое соединение представляет собой трис(пентафторфенил)бор, трис[3,5-бис(трифторметил)фенил]бор, N,N-диметиланилиний тетраakis(пентафторфенил)борат, трифенилкарбений тетраakis(пентафторфенил)борат, литий тетраakis(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, трифенилкарбений тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат или любую их смесь.

21. Композиция катализатора по п.1, дополнительно включающая в себя сокатализатор, содержащий ионизирующее ионное соединение, где ионизирующее ионное соединение представляет собой три(н-бутил)аммоний тетраakis(п-толил)борат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(м-толил)борат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(2,4-диметил)борат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, три(н-бутил)аммоний тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(п-толил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(м-толил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(2,4-диметилфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(пентафторфенил)борат, трифенилкарбений тетраakis(п-толил)борат, трифенилкарбений тетраakis(м-толил)борат, трифенилкарбений тетраakis(2,4-диметилфенил)борат, трифенилкарбений тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, трифенилкарбений тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, трифенилкарбений тетраakis(пентафторфенил)борат, тропилий тетраakis(п-толил)борат, тропилий тетраakis(м-толил)борат, тропилий тетраakis(2,4-диметилфенил)борат, тропилий тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, тропилий тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, тропилий тетраakis(пентафторфенил)борат, литий тетраakis(пентафторфенил)борат, литий тетраakis(фенил)борат, литий тетраakis(п-толил)борат, литий тетраakis(м-толил)борат, литий тетраakis(2,4-диметилфенил)борат, литий тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, литий тетрафторборат, натрий тетраakis(пентафторфенил)борат, натрий тетраakis(фенил)борат, натрий тетраakis(п-толил)борат, натрий тетраakis(м-толил)борат, натрий тетраakis(2,4-диметилфенил)борат, натрий тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, натрий тетрафторборат, калий тетраakis(пентафторфенил)борат, калий тетраakis(фенил)борат, калий тетраakis(п-толил)борат, калий тетраakis(м-толил)борат, калий тетраakis(2,4-диметилфенил)борат, калий тетраakis(3,5-диметилфенил)борат, калий тетрафторборат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(п-толил)алюминат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(м-толил)алюминат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(2,4-диметил)алюминат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(3,5-диметилфенил)алюминат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(пентафторфенил)алюминат, N,N-диметиланилиний тетраakis(п-толил)алюминат, N,N-диметиланилиний тетраakis(м-толил)алюминат, N,N-диметиланилиний тетраakis(2,4-диметилфенил)алюминат, N,N-диметиланилиний тетраakis(3,5-диметилфенил)алюминат, N,N-диметиланилиний тетраakis(пентафторфенил)алюминат, трифенилкарбений тетраakis(п-толил)алюминат, трифенилкарбений тетраakis(м-толил)алюминат, трифенилкарбений тетраakis(2,4-диметилфенил)алюминат, трифенилкарбений тетраakis(3,5-диметилфенил)алюминат, трифенилкарбений тетраakis-(пентафторфенил)алюминат, тропилий тетраakis(п-толил)алюминат, тропилий тетраakis(м-толил)алюминат, тропилий тетраakis(2,4-диметилфенил)алюминат, тропилий тетраakis(3,5-диметилфенил)алюминат, тропилий тетраakis(пентафторфенил)алюминат, литий тетраakis(пентафторфенил)алюминат, литий

тетракис(фенил)алюминат, литий тетракис(п-толил)алюминат, литий тетракис(м-толил)алюминат, литий тетракис(2,4-диметилфенил)алюминат, литий тетракис(3,5-диметилфенил)алюминат, литий тетрафторалюминат, натрий тетракис(пентафторфенил)алюминат, натрий тетракис(фенил)алюминат, натрий тетракис(п-толил)алюминат, натрий тетракис(м-толил)алюминат, натрий тетракис(2,4-диметилфенил)алюминат, натрий тетракис(3,5-диметилфенил)алюминат, натрий тетрафторалюминат, калий тетракис(пентафторфенил)алюминат, калий тетракис(фенил)алюминат, калий тетракис(п-толил)алюминат, калий тетракис(м-толил)алюминат, калий тетракис(2,4-диметилфенил)алюминат, калий тетракис(3,5-диметилфенил)алюминат, калий тетрафторалюминат или любое их сочетание.

22. Композиция катализатора по п.1, в которой

а) анса-металлоцен включает в себя



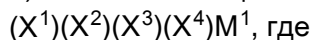
(IV),

б) алюминийорганическое соединение включает в себя триэтилалюминий, триизобутилалюминий или их сочетание и

с) активатор-носитель включает в себя сульфатированную окись алюминия, фторированную окись алюминия, фторированную окись кремния - окись алюминия или любое их сочетание.

23. Композиция катализатора, включающая в себя, по меньшей мере, один анса-металлоцен, по меньшей мере, одно алюминийорганическое соединение и, по меньшей мере, один активатор-носитель, где

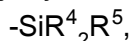
а) анса-металлоцен включает в себя соединение, имеющее формулу:



M^1 представляет собой титан, цирконий или гафний;

(X^1) и (X^2) независимо представляют собой цикlopентадиенил, инденил, флуоренил или их замещенный аналог, где, по меньшей мере, один из (X^1) и (X^2) является замещенным;

по меньшей мере, один заместитель замещенного (X^1) или (X^2) содержит ненасыщенную группу, имеющую формулу



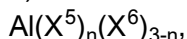
где каждый R^4 независимо представляет собой гидрокарбильную группу или замещенную гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^5 представляет собой алкенильную группу, алкинильную группу, алкадиенильную группу или их замещенный аналог, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

(X^1) и (X^2) соединяются посредством замещенной или незамещенной мостиковой группы, содержащей один атом, соединенный как с (X^1) , так и с (X^2) , где атом представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; и

любой заместитель на R^4 , любой заместитель на R^5 , любой заместитель на замещенной мостиковой группе, любой дополнительный заместитель на (X^1) или (X^2) , и (X^3) и (X^4) независимо представляет собой алифатическую группу, ароматическую группу, циклическую группу, сочетание алифатических и циклических групп, группу кислорода, группу серы, группу азота, группу фосфора, группу мышьяка, группу углерода, группу кремния, группу германия, группу олова, группу свинца, группу бора, группу алюминия, неорганическую группу, металлоорганическую группу или их замещенное производное, любая из них содержит от 1 до 20 атомов углерода; галогенид или водород;

б) алюминийорганическое соединение включает в себя соединение с формулой:



где (X^5) представляет собой гидрокарбил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода; (X^6) представляет собой алкоксид или арилоксид, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, галогенид или гидрид; и n представляет собой число от 1 до 3, включительно; и

с) активатор-носитель включает в себя

твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

слоистый минерал,

активатор-носитель, обменивающий ионы, или

любое их сочетание.

24. Композиция катализатора по п.23, в которой твердый оксид представляет собой окись кремния, окись алюминия, окись кремния - окись алюминия, алюмофосфат, фосфат алюминия, алюминат цинка, гетерополивольфраматы, окись титана, окись циркония, окись магния, окись бора, окись цинка их смешанные оксиды или их смеси.

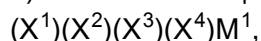
25. Композиция катализатора по п.23, в которой анион, отбирающий электроны, представляет собой фторид, хлорид, бромид, йодид, фосфат, трифлат, бисульфат, сульфат, фторборат, фторсульфат, трифторацетат, фосфат, фторфосфат, фторцирконат, фторсиликат, фтортитанат, перманганат, замещенный сульфонат, незамещенный сульфонат или любое их сочетание.

26. Композиция катализатора по п.23, в которой активатор-носитель дополнительно включает в себя металл или ион металла, такого как цинк, никель, ванадий, вольфрам, молибден, серебро, олово, или любое их сочетание.

27. Композиция катализатора по п.23, в которой активатор-носитель включает в себя минеральную глину, сшитую глину, расслоенную глину, расслоенную глину в форме геля в матрице другого оксида, слоистый силикатный минерал, неслоистый силикатный минерал, слоистый алюмосиликатный минерал, неслоистый алюмосиликатный минерал или любое их сочетание.

28. Композиция катализатора, включающая в себя, по меньшей мере, один предварительно приведенный в контакт анса-металлоцен, по меньшей мере, одно предварительно приведенное в контакт алюминийорганическое соединение, по меньшей мере, один предварительно приведенный в контакт олефин и, по меньшей мере, один активатор-носитель после приведения во второй контакт, где

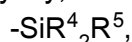
а) анса-металлоцен включает в себя соединение, имеющее формулу:



где M^1 представляет собой титан, цирконий или гафний;

(X^1) и (X^2) независимо представляют собой цикlopентадиенил, инденил, флуоренил или их замещенный аналог, где, по меньшей мере, один из (X^1) и (X^2) является замещенным;

по меньшей мере, один заместитель замещенного (X^1) или (X^2) содержит ненасыщенную группу, имеющую формулу



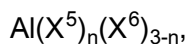
где каждый R^4 независимо представляет собой гидрокарбильную группу или замещенную гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^5 представляет собой алкенильную группу, алкинильную группу, алкадиенильную группу или их замещенный аналог, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

(X^1) и (X^2) соединяются посредством замещенной или незамещенной мостиковой группы, содержащей один атом, соединенный как с (X^1), так и с (X^2), где атом представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; и

любой заместитель на R^4 , любой заместитель на R^5 , любой заместитель на замещенной мостиковой группе, любой дополнительный заместитель на (X^1) или (X^2), и (X^3) и (X^4) независимо представляет собой алифатическую группу, ароматическую группу, циклическую группу, сочетание алифатических и циклических групп, группу кислорода, группу серы, группу азота, группу фосфора, группу мышьяка, группу углерода, группу кремния, группу германия, группу олова, группу свинца, группу бора, группу алюминия, неорганическую группу, металлоорганическую группу или их замещенное производное, любая из них содержит от 1 до 20 атомов углерода; галогенид; или водород;

б) алюминийорганическое соединение включает в себя соединение с формулой:



где (X^5) представляет собой гидрокарбил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода; (X^6) представляет собой алкоксид или арилоксид, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, галогенид или гидрид; и n представляет собой число от 1 до 3, включительно;

с) предварительно приведенный в контакт олефин содержит, по меньшей мере, одну двойную связь углерод-углерод и от 2 до 30 атомов углерода; и

d) активатор-носитель включает в себя

твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

слоистый минерал,

активатор-носитель, обменивающий ионы, или

любое их сочетание.

29. Композиция катализатора по п.28, в которой твердый оксид представляет собой окись кремния, окись алюминия, окись кремния - окись алюминия, алюмофосфат, фосфат алюминия, алюминат цинка, гетерополивольфраматы, окись титана, окись циркония, окись магния, окись бора, окись цинка их смешанные оксиды или их смеси.

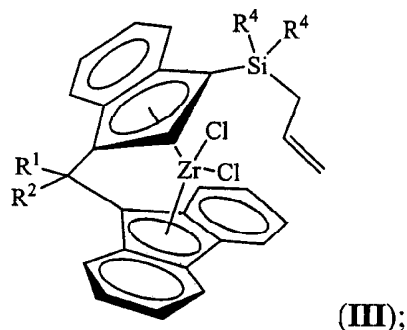
30. Композиция катализатора по п.28, в которой анион, отбирающий электроны, представляет собой фторид, хлорид, бромид, йодид, фосфат, трифлат, бисульфат, сульфат, фторборат, фторсульфат, трифторацетат, фосфат, фторфосфат, фторцирконат, фторсиликат, фтортитанат, перманганат, замещенный сульфонат, незамещенный сульфонат или любое их сочетание.

31. Композиция катализатора по п.28, в которой активатор-носитель дополнительно содержит металл или ион металла, такого как цинк, никель, ванадий, вольфрам, молибден, серебро, олово, или любое их сочетание.

32. Композиция катализатора по п.28, в которой активатор-носитель включает в себя минеральную глину, сшитую глину, расслоенную глину, расслоенную глину в форме геля в матрице другого оксида, слоистый силикатный минерал, неслоистый силикатный минерал, слоистый алюмосиликатный минерал, неслоистый алюмосиликатный минерал или любое их сочетание.

33. Композиция катализатора по п.28, в которой

предварительно приведенный в контакт анса-металлоцен имеет общую формулу



где R^1 и R^2 независимо представляют собой метил или фенил; и каждый R^4 независимо представляет собой метил, этил, пропил или бутил;

предварительно приведенное в контакт алюминийорганическое соединение представляет собой триизобутилалюминий или триэтилалюминий;

предварительно приведенный в контакт олефин представляет собой этилен или 1-гексен; и

кислотный активатор-носитель после приведения во второй контакт включает в себя окись алюминия, которую обрабатывают сульфатным ионом, хлоридным ионом, или фторидным ионом; окись кремния - окись алюминия, которую обрабатывают фторидным ионом, или любое их сочетание.

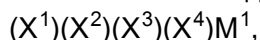
34. Способ получения композиции катализаторов, включающий в себя

приведение в контакт анса-металлоцена, олефина и алюминийорганического соединения в течение первого периода времени, с образованием предварительно приведенной в контакт смеси, содержащей предварительно приведенный в контакт анса-металлоцен, предварительно приведенное в контакт алюминийорганическое соединение и

предварительно приведенный в контакт олефин; и

приведение в контакт предварительно приведенной в контакт смеси с активатором-носителем и необязательно дополнительным алюминийорганическим соединением в течение второго периода времени, с образованием смеси после приведения во второй контакт, содержащей анса-металлоцен после приведения во второй контакт, алюминийорганическое соединение после приведения во второй контакт, олефин после приведения во второй контакт, и активатор-носитель после приведения во второй контакт.

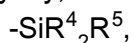
35. Способ по п.34, в котором предварительно приведенный в контакт анса-металлоцен включает в себя соединение с формулой:



где M^1 представляет собой титан, цирконий или гафний;

(X^1) и (X^2) независимо представляют собой цикlopентадиенил, инденил, флуоренил или их замещенный аналог, где, по меньшей мере, один из (X^1) и (X^2) является замещенным;

по меньшей мере, один заместитель замещенного (X^1) или (X^2) содержит ненасыщенную группу, имеющую формулу



где каждый R^4 независимо представляет собой гидрокарбильную группу или замещенную гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^5 представляет собой алкенильную группу, алкинильную группу, алкадиенильную группу или их замещенный аналог, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

(X^1) и (X^2) соединяются посредством замещенной или незамещенной мостиковой группы, содержащей один атом, соединенный как с (X^1) , так и с (X^2) , где атом представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; и

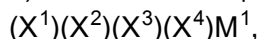
любой заместитель на R^4 , любой заместитель на R^5 , любой заместитель на замещенной мостиковой группе, любой дополнительный заместитель на (X^1) или (X^2) , и (X^3) и (X^4) независимо представляет собой алифатическую группу, ароматическую группу, циклическую группу, сочетание алифатических и циклических групп, группу кислорода, группу серы, группу азота, группу фосфора, группу мышьяка, группу углерода, группу кремния, группу германия, группу олова, группу свинца, группу бора, группу алюминия, неорганическую группу, металлоорганическую группу или их замещенное производное, любая из них содержит от 1 до 20 атомов углерода; галогенид или водород.

36. Способ по п.34, в котором анса-металлоцен, олефин и алюминийорганическое соединение приводятся в контакт в предварительно приведенной в контакт смеси в течение первого периода времени от 1 мин до 24 ч.

37. Способ по п.34, в котором предварительно приведенная в контакт смесь, активатор-носитель и, необязательно, дополнительное алюминийорганическое соединение приводятся в контакт в смеси для приведения во второй контакт в течение второго периода времени от 1 мин до 24 ч.

38. Способ получения композиции катализаторов полимеризации, включающий в себя приведение в контакт, по меньшей мере, одного анса-металлоценового соединения, по меньшей мере, одного алюминийорганического соединения и, по меньшей мере, одного активатора-носителя для получения композиции, где

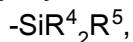
а) анса-металлоцен включает в себя соединение, имеющее формулу:



где M^1 представляет собой титан, цирконий или гафний;

(X^1) и (X^2) независимо представляют собой цикlopентадиенил, инденил, флуоренил или их замещенный аналог, где, по меньшей мере, один из (X^1) и (X^2) является замещенным;

по меньшей мере, один заместитель замещенного (X^1) или (X^2) содержит ненасыщенную группу, имеющую формулу



где каждый R^4 независимо представляет собой гидрокарбильную группу или замещенную гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

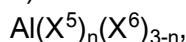
R^5 представляет собой алкенильную группу, алкинильную группу, алкадиенильную

группу или их замещенный аналог, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

(X¹) и (X²) соединяются посредством замещенной или незамещенной мостиковой группы, содержащей один атом, соединенный как с (X¹), так и с (X²), где атом представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; и

любой заместитель на R⁴, любой заместитель на R⁵, любой заместитель на замещенной мостиковой группе, любой дополнительный заместитель на (X¹) или (X²), и (X³) и (X⁴) независимо представляют собой алифатическую группу, ароматическую группу, циклическую группу, сочетание алифатических и циклических групп, группу кислорода, группу серы, группу азота, группу фосфора, группу мышьяка, группу углерода, группу кремния, группу германия, группу олова, группу свинца, группу бора, группу алюминия, неорганическую группу, металлоорганическую группу или их замещенное производное, любая из них содержит от 1 до 20 атомов углерода; галогенид или водород;

б) алюминийорганическое соединение включает в себя соединение с формулой:



где (X⁵) представляет собой гидрокарбил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода; (X⁶) представляет собой алкоксид или арилоксид, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, галогенид или гидрид; и n представляет собой число от 1 до 3, включительно; и

с) активатор-носитель включает в себя

твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

слоистый минерал,

активатор-носитель, обменивающий ионы, или

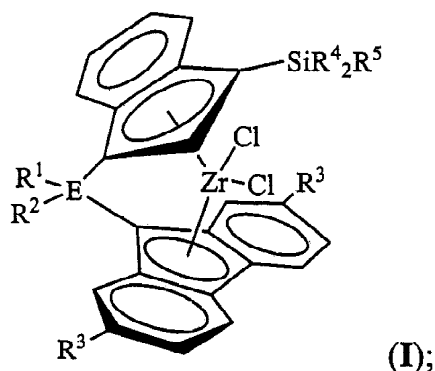
любое их сочетание.

39. Способ по п.38, в котором активатор-носитель включает в себя твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

где твердый оксид представляет собой окись кремния, окись алюминия, окись кремния - окись алюминия, алюмофосфат, фосфат алюминия, алюминат цинка, гетерополивольфраматы, окись титана, окись циркония, окись магния, окись бора, окись цинка, их смешанные оксиды или их смеси; и

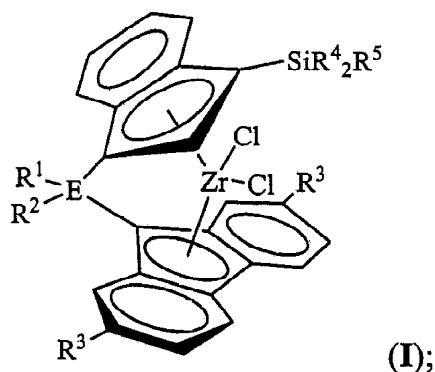
анион, отбирающий электроны, представляет собой фторид, хлорид, бромид, йодид, фосфат, трифлат, бисульфат, сульфат, фторборат, фторсульфат, трифторацетат, фосфат, фторфосфат, фторцирконат, фторсиликат, фтортитанат, перманганат, замещенный сульфонат, незамещенный сульфонат или любое их сочетание.

40. Способ по п.38, в котором анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



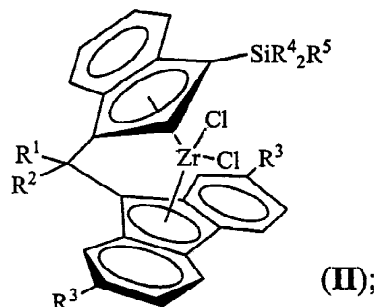
где E представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; R¹, R², R³ и R⁴ независимо представляют собой H или гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 12 атомов углерода; и R⁵ представляет собой алкенильную группу, имеющую от 3 до 12 атомов углерода.

41. Способ по п.38, в котором анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



где E представляет собой атом углерода или кремния; R^1 , R^2 и R^4 независимо представляют собой метил или фенил; R^3 представляет собой H или трет-бутил и R^5 представляет собой 2-пропенил ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-бутенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-пентенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5-гексенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6-гептенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7-октенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-метил-3-бутенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) или 4-метил-3-пентенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

42. Способ по п.38, в котором анса-металлоцен представляет собой соединение со следующей формулой:



где R^1 , R^2 и R^4 представляет собой метил или фенил; R^3 представляет собой H или трет-бутил и R^5 представляет собой 2-пропенил ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-бутенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) или 4-пентенил ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

43. Способ по п.38, в котором анса-металлоцен представляет собой:

1-(η^5 -3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η^5 -9-флуоренил)-1-фенилэтан цирконий дихлорид;

1-(η^5 -3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η^5 -2,7-ди-трет-бутил-9-флуоренил)-1-фенилэтан цирконий дихлорид;

1-(η^5 -3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η^5 -9-флуоренил)-1-метилэтан цирконий дихлорид;

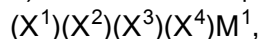
1-(η^5 -3-(2-пропенилдиметилсилил)инденил)-1-(η^5 -2,7-ди-трет-бутил-9-флуоренил)-1-метилэтан цирконий дихлорид
или любое их сочетание.

44. Способ полимеризации олефинов, включающий в себя

приведение в контакт этилена и, необязательно, сомономера α -олефина с композицией катализатора при условиях полимеризации, с образованием полимера или сополимера;

где композиция катализатора включает в себя продукт контакта, по меньшей мере, одного анса-металлоцена, по меньшей мере, одного алюминийорганического соединения и, по меньшей мере, одного активатора-носителя, где

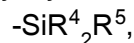
а) анса-металлоцен включает в себя соединение, имеющее формулу:



где M^1 представляет собой титан, цирконий или гафний;

(X^1) и (X^2) независимо представляют собой цикlopentadiенил, инденил, флуоренил или их замещенный аналог, где, по меньшей мере, один из (X^1) и (X^2) является замещенным;

по меньшей мере, один заместитель замещенного (X^1) или (X^2) содержит ненасыщенную группу, имеющую формулу



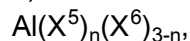
где каждый R^4 независимо представляет собой гидрокарбильную группу или замещенную гидрокарбильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^5 представляет собой алкенильную группу, алкинильную группу, алкадиенильную группу или их замещенный аналог, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

(X^1) и (X^2) соединяются посредством замещенной или незамещенной мостиковой группы, содержащей один атом, соединенный как с (X^1), так и с (X^2), где атом представляет собой атом углерода, атом кремния, атом германия или атом олова; и

любой заместитель на R^4 , любой заместитель на R^5 , любой заместитель на замещенной мостиковой группе, любой дополнительный заместитель на (X^1) или (X^2), и (X^3) и (X^4) независимо представляют собой алифатическую группу, ароматическую группу, циклическую группу, сочетание алифатических и циклических групп, группу кислорода, группу серы, группу азота, группу фосфора, группу мышьяка, группу углерода, группу кремния, группу германия, группу олова, группу свинца, группу бора, группу алюминия, неорганическую группу, металлоорганическую группу или их замещенное производное, любая из них содержит от 1 до 20 атомов углерода; галогенид; или водород;

б) алюминийорганическое соединение включает в себя соединение с формулой:



где (X^5) представляет собой гидрокарбил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода; (X^6) представляет собой алкоксид или арилоксид, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, галогенид или гидрид; и n представляет собой число от 1 до 3, включительно; и

с) активатор-носитель включает в себя

твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

слоистый минерал,

активатор-носитель, обменивающий ионы, или

любое их сочетание.

45. Способ по п.44, в котором активатор-носитель включает в себя твердый оксид, обработанный анионом, отбирающим электроны;

где твердый оксид представляет собой окись кремния, окись алюминия, окись кремния - окись алюминия, алюмофосфат, фосфат алюминия, алюминат цинка, гетерополивольфраматы, окись титана, окись циркония, окись магния, окись бора, окись цинка, их смешанные оксиды или их смеси; и

анион, отбирающий электроны, представляет собой фторид, хлорид, бромид, йодид, фосфат, трифлат, бисульфат, сульфат, фторборат, фторсульфат, трифторацетат, фосфат, фторфосфат, фторцирконат, фторсиликат, фтортитанат, перманганат, замещенный сульфонат, незамещенный сульфонат или любое их сочетание.

46. Полимер полученный способом по п.44.

47. Изделие, содержащее полимер, полученный способом по п.44.