



(51) МПК

C08F 210/06 (2006.01)*C08F 2/34* (2006.01)*C08F 2/00* (2006.01)*C08F 4/6592* (2006.01)*C08F 4/642* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2007139099/04, 22.03.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.03.2006(30) Конвенционный приоритет:
23.03.2005 EP 05102357.0
29.03.2005 US 60/666,217(43) Дата публикации заявки: **27.04.2009**(45) Опубликовано: **20.06.2010** Бюл. № 17(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **WO 2005023889 A, 17.03.2005. WO 0148034**
A, 05.07.2001. RU 2126017 C1, 10.02.1999. RU
2153507 C2, 27.07.2000. RU 2238277 C2,
20.10.2004.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **23.10.2007**(86) Заявка РСТ:
EP 2006/060957 (22.03.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/100269 (28.09.2006)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ЧАЧЧИА Элеонора (IT)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к многостадийному способу получения гетерофазных сополимеров пропилена путем использования специального класса металлоценовых соединений. Описан многостадийный способ, включающий следующие стадии: стадию а) полимеризации пропилена и, необязательно, одного или более мономеров, выбранных из этилена или альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, где T^1 представляет собой $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, в

присутствии каталитической системы, нанесенной на диоксид кремния, содержащей: i) одно или более металлоценовых соединений формулы (I); ii) алюмоксан или соединение, способное образовывать алкилметаллоценовый катион; и, необязательно, iii) алюмоорганическое соединение; стадию б) контактирования в условиях полимеризации в газовой фазе пропилена или этилена с одним или более альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, где Т представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, и, необязательно,

несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а), и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается; в котором количество полимера, полученного на стадии а), находится в интервале от 5 мас.% до 90 мас.% от массы

полимера, полученного во всем способе, и количество полимера, полученного на стадии б), находится в интервале от 10 мас.% до 95 мас.% от массы полимера, полученного во всем способе. Технический результат - повышенная гибкость в регулировании состава и свойств конечного продукта. 13 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 3 9 2 2 8 3 C 2

RU 2 3 9 2 2 8 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 210/06 (2006.01)*C08F 2/34* (2006.01)*C08F 2/00* (2006.01)*C08F 4/6592* (2006.01)*C08F 4/642* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007139099/04, 22.03.2006**(24) Effective date for property rights:
22.03.2006(30) Priority:
23.03.2005 EP 05102357.0
29.03.2005 US 60/666,217(43) Application published: **27.04.2009**(45) Date of publication: **20.06.2010 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **23.10.2007**(86) PCT application:
EP 2006/060957 (22.03.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/100269 (28.09.2006)Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

ChAChChIA Ehleonora (IT)

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**(54) METHOD OF OLEFIN POLYMERISATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention claims multistage method involving the following stages: stage a) propylene polymerisation, optionally with one or more monomers selected out of ethylene or alpha-olefins of formula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, where T^1 is C_2 - C_{10} -alkyl radical, in the presence of catalytic system applied onto silicon dioxide and containing: i) one or more metallocene compounds of formula (I); ii) alumoxane or compound capable of alkylmetallocene cation formation; and optionally iii) organoaluminium compound; stage b) contact with one or more alpha-olefins of $\text{CH}_2=\text{CHT}$ formula

in polymerisation conditions in propylene or ethylene gas phase, where T is hydrogen or C_1 - C_{10} -alkyl radical, and optionally with non-conjugated diene in the presence of polymer obtained at stage a) and optionally in the presence of additional organoaluminium compound, provided that homopolymer formation does not occur; where polymer amount obtained at stage a) lies within 5 to 90 wt % of polymer weight obtained through the whole method, and polymer amount obtained at stage b) lies within 10 to 95 wt % of polymer weight obtained through the whole method.

EFFECT: enhanced flexibility in composition and property adjustment for end product.

14 cl, 4 ex, 2 tbl

Настоящее изобретение относится к многостадийному способу получения гетерофазных сополимеров пропилена путем использования специального класса металлоценовых соединений.

Многостадийные способы полимеризации олефинов, осуществляемые в двух или более реакторов, известны из патентной литературы и представляют особый интерес в промышленной практике. Возможность независимого варьирования в любых реакторах технологических параметров, таких как температура, давление, тип и концентрация мономеров, концентрация водорода или другого регулятора молекулярной массы, обеспечивает намного большую гибкость в регулировании состава и свойств конечного продукта по сравнению с одностадийными способами. Многостадийные способы обычно осуществляются при использовании одного и того же катализатора на различных стадиях/в различных реакторах. Продукт, полученный в одном реакторе, выгружается и направляется непосредственно на следующую стадию/реактор без изменения природы катализатора.

WO 01/48034 описывает класс бис-инденильных металлоценовых соединений, в которых инденильные остатки являются замещенными в положении 4 замещенным арил-радикалом. Указанный документ иллюстрирует применение данного класса металлоценовых соединений в многостадийном способе.

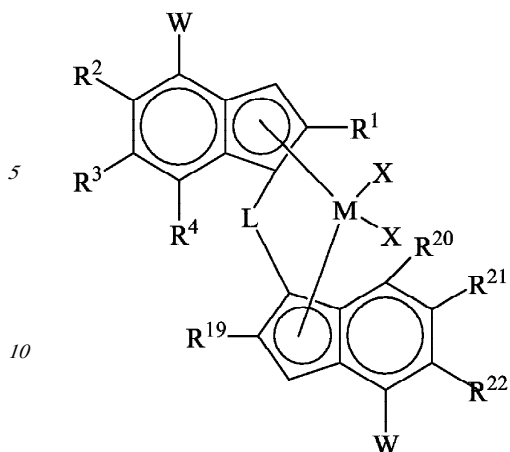
WO 05/058915 относится к классу бис-инденильных металлоценовых соединений, в которых по меньшей мере один инденильный остаток является замещенным в положениях 5 и 6 конденсированным кольцом. Данный документ описывает в общем виде способ получения гетерофазного полимера. Он описывает только полимеры, которые могут быть получены на каждой стадии, без объяснения, как каждая стадия осуществляется.

Заявителем теперь неожиданно установлено, что, когда особый класс бис-инденильных металлоценовых соединений используется для получения гетерофазного полимера в специальных условиях способа, можно достигнуть высокого выхода полимера, имеющего высокую молекулярную массу. В частности, эластичная фаза гетерофазного полимера дает очень высокую молекулярную массу.

Поэтому задачей настоящего изобретения является многостадийный способ, содержащий следующие стадии:

стадию а) полимеризации пропилена и, необязательно, одного или более мономеров, выбранных из этилена или альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, в которой T^1 представляет собой $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, в присутствии каталитической системы, нанесенной на инертный носитель, содержащей:

i) одно или более металлоценовых соединений формулы (I):



(I)

ii) алюмоксан или соединение, способное образовывать алкилметаллоценовый катион; и, необязательно,

iii) алюмоорганическое соединение;

стадию б) контактирования в условиях полимеризации в газовой фазе пропилена или этилена с одним или более альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, в которой Т представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, и, необязательно, несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а), и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается;

в котором количество полимера, полученного на стадии а), находится в интервале от 5 мас.% до 90 мас.% от массы полимера, полученного во всем способе, и количество полимера, полученного на стадии б), находится в интервале от 10 мас.% до 95 мас.% от массы полимера, полученного во всем способе;

в котором в соединении формулы (I):

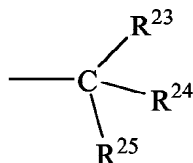
М представляет собой атом переходного металла, выбранного из металлов, принадлежащих к группе 4 Периодической системы элементов; предпочтительно, М представляет собой цирконий, титан или гафний;

Х, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода, атом галогена, R, OR, OR'O, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 или PR_2 группу, где R представляет собой линейный или разветвленный, циклический или ациклический $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил-, $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арил-, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларил- или $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкил-радикал, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, и R' представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкилиден-, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -арилиден-, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -алкиларилиден- или $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -арилалкилиден-радикал; предпочтительно, Х представляет собой водородный атом, атом галогена, OR'O или R группу, более предпочтительно, Х представляет собой хлор или метил-радикал;

L представляет собой двухвалентную мостиковую группу, выбранную из $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкилиден-, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -циклоалкилиден-, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -арилиден-, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -алкиларилиден- или $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -арилалкилиден-радикалов, необязательно содержащих гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, или силилиден-радикал, содержащий до 5 атомов кремния; предпочтительно, L представляет собой $\text{Si}(\text{R}^{11})_2$, где R^{11} представляет собой линейный или разветвленный, циклический или ациклический $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил-, $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арил-, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларил- или $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкил-радикал; более предпочтительно, L

представляет собой $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ или SiPh_2 ;

R^1 и R^{19} являются отличающимися друг от друга и представляют собой Z^1 или Z^2 группу, где Z^1 представляет собой альфа-разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ углеводородный радикал, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, и Z^2 представляет собой линейный $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ углеводородный радикал, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, при условии, что, если R^1 или R^{19} представляют собой Z^1 , тогда R^{19} или R^1 представляют собой Z^2 ; предпочтительно, Z^1 представляет собой соединение формулы (II)



(II)

или альфа-разветвленный арил- или арилалкил-радикал, имеющий от 2 до 20 углеродных атомов, необязательно содержащий атомы O, N, S, P и Se, в частности атомы O, N и S, такой как 2-(5-Ме-тиофенил)- или 2-(5-Ме-фуранил)-радикалы;

в котором в соединении формулы (II):

R^{23} и R^{24} , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ углеводородные радикалы, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородные радикалы, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов; более предпочтительно, R^{23} и R^{24} представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил-радикалы, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов; более предпочтительно, R^{23} и R^{24} представляют собой линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, такой как метил- или этил-радикалы; R^{25} представляет собой водородный атом или имеет такое же значение, как R^{23} и R^{24} ; более предпочтительно, R^{25} представляет собой водородный атом;

предпочтительно, Z^2 представляет собой линейный $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкил, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил-радикал, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, Z^2 представляет собой линейный $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, более предпочтительно, Z^2 представляет собой метил- или этил-радикал;

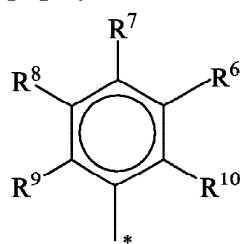
R^2 и R^3 представляют собой часть 4-7-звенного кольца, конденсированного с бензольным кольцом индентильного остатка, предпочтительно, 5- или 6-звенного кольца, причем указанное кольцо, необязательно, содержит гетероатомы, принадлежащие к группам 13-16 Периодической системы элементов, предпочтительно, к группам 15-16 Периодической системы элементов, причем валентность каждого атома, образующего указанное кольцо, замещена R^{18} -радикалами, что означает заполнение R^{18} -группами, где R^{18} , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водородные атомы или $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ углеводородный радикал; предпочтительно, R^{18} представляет собой водородный атом или разветвленный, циклический или ациклический $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил-, $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил-, $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арил-, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларил- или $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкил-радикал, необязательно,

содержащий один или более гетероатомов, принадлежащих к группам 13-17 Периодической системы элементов, более предпочтительно, R^{18} представляет собой водородный атом или C_1 - C_{20} -алкил-радикал, более предпочтительно, R^{18} представляет собой водородный атом, или метил-, или этил-радикал; указанное кольцо может быть насыщенным или содержать двойные связи; предпочтительно, R^2 и R^3 образуют вместе конденсированное насыщенное 3-7-звенное кольцо;

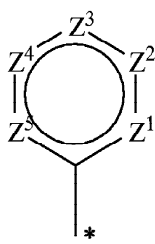
R^4 представляет собой водородный атом или C_1 - C_{40} углеводородный радикал, необязательно, содержащий гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, R^4 представляет собой водородный атом или линейный или разветвленный, циклический или ациклический C_1 - C_{40} -алкил-, C_2 - C_{40} -алкенил, C_2 - C_{40} -алкинил-, C_6 - C_{40} -арил-, C_7 - C_{40} -алкиларил- или C_7 - C_{40} -арил-алкил-радикал, необязательно содержащий один или более гетероатомов, принадлежащих к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, R^4 представляет собой водородный атом, C_1 - C_{10} -алкил- или C_6 - C_{40} -арил-радикал;

W представляет собой ароматическое 5- или 6-звенное кольцо, которое может содержать гетероатомы, принадлежащие к группам 15-16 Периодической системы элементов, причем валентность каждого атома указанного кольца замещена водородным атомом, или она может быть замещена R^5 -группами, где R^5 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляет собой C_1 - C_{40} углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, R^5 представляет собой линейный или разветвленный, циклический или ациклический C_1 - C_{40} -алкил-, C_2 - C_{40} -алкенил, C_2 - C_{40} -алкинил-, C_6 - C_{40} -арил-, C_7 - C_{40} -алкиларил- или C_7 - C_{40} -арил-алкил-радикалы, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов;

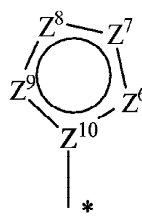
предпочтительно W выбран из группы, содержащей следующие остатки формулы (Wa), (Wb) и (Wc):



(Wa)



(Wb)



(Wc)

где * представляет собой точку, в которой остаток соединяется с инденильным остатком соединения формулы (I);

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{40} углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} представляют собой водородные атомы или линейные или разветвленные, циклические или ациклические C_1 - C_{40} -алкил-, C_2 - C_{40} -алкенил-, C_2 - C_{40} -алкинил-, C_6 - C_{40} -арил-, C_7 - C_{40} -алкиларил- или C_7 - C_{40} -арил-алкил-радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов;

Z^1 представляет собой атом азота или группу CR^{10} ; Z^2 представляет собой атом азота или группу CR^6 ; Z^3 представляет собой атом азота или группу CR^7 ; Z^4 представляет собой атом азота или группу CR^8 ; Z^5 представляет собой атом азота или группу CR^9 , при условии, что не более 2 групп среди Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 и Z^5 представляют собой атомы азота, предпочтительно, не более одной группы среди Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 и Z^5 представляет собой атом азота;

Z^6 представляет собой атом кислорода, атом серы, группу NR^{13} или группу CR^{13} ; Z^7 представляет собой атом кислорода, атом серы, группу NR^{14} или группу CR^{14} ; Z^8 представляет собой атом кислорода, атом серы, группу NR^{15} или группу CR^{15} ; Z^9 представляет собой атом кислорода, атом серы, группу NR^{16} или группу CR^{16} ;

Z^{10} представляет собой атом азота или углеродный атом, который соединяется с инденильным остатком структуры формулы (I); при условии, что не более 1 группы среди Z^6, Z^7, Z^8, Z^9 или Z^{10} представляет собой атом серы, атом кислорода или группу, содержащую атом азота, выбранную из $NR^{13}, NR^{14}, NR^{15}, NR^{16}$, и атом азота;

R^{13}, R^{14}, R^{15} и R^{16} , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{40} углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, предпочтительно, R^{13}, R^{14}, R^{15} и R^{16} представляют собой водородные атомы или линейные или разветвленные, циклические или ациклические C_1 - C_{40} -алкил-, C_2 - C_{40} -алкенил-, C_2 - C_{40} -алкинил-, C_6 - C_{40} -арил-, C_7 - C_{40} -алкиларил- или C_7 - C_{40} -арил-алкил-радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, более предпочтительно, R^{13}, R^{14}, R^{15} и R^{16} представляют собой водородные атомы, C_1 - C_{40} -алкил- или C_6 - C_{40} -арил-радикалы.

В остатке формулы (Wa) в предпочтительном варианте R^7 представляет собой C_1 - C_{40} -алкил-радикал, предпочтительно, разветвленный C_1 - C_{40} -алкил-радикал, такой как трет-бутил-радикал, более предпочтительно, R^7 представляет собой разветвленный C_1 - C_{40} -алкил-радикал, в котором углеродный атом в альфа-положении представляет собой третичный углеродный атом, и R^6, R^8, R^9 и R^{10} представляют собой водородные атомы.

В другом предпочтительном варианте R^{10} и R^8 представляют собой C_1 - C_{40} -алкил-радикалы, предпочтительно, линейные C_1 - C_{40} -алкил-радикалы, такие как метил-радикалы, и R^7, R^8 и R^9 представляют собой водородные радикалы.

В другом предпочтительном варианте R^6, R^7 и R^8 представляют собой линейные или разветвленные C_1 - C_{40} -алкил-радикалы, такие как метил- или трет-бутил-радикалы, и R^{10} и R^9 представляют собой водородные атомы.

В другом предпочтительном варианте R^6, R^7, R^8, R^9 и R^{10} представляют собой водородные атомы.

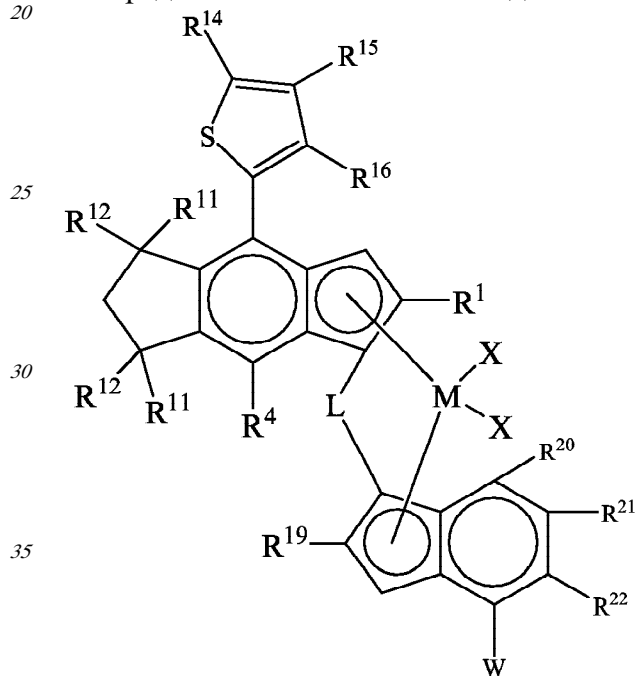
В остатке формулы (Wb) в предпочтительном варианте Z^1 представляет собой атом азота, и Z^2, Z^3, Z^4 и Z^5 представляют собой соответственно CR^6, CR^7, CR^8 и CR^9 , в которых значение R^6, R^7, R^8 и R^9 описано выше; в другом предпочтительном варианте Z^3 представляет собой атом азота, и Z^1, Z^2, Z^4 и Z^5 представляют собой соответственно CR^{10}, CR^6, CR^8 и CR^9 , в которых значение R^{10}, R^6, R^8 и R^9 описано выше; в другом предпочтительном варианте Z^2 представляет собой атом азота, и $Z^1,$

Z^3 , Z^4 и Z^5 представляют собой соответственно CR^{10} , CR^7 , CR^8 и CR^9 , в которых значение R^{10} , R^7 , R^8 и R^9 описано выше.

В остатке формулы (Wc) в предпочтительном варианте Z^6 представляет собой атом кислорода, атом серы, группу NR^{16} , предпочтительно, атом серы или NR^{16} , где R^{16} представляет собой, предпочтительно, C_1 - C_{40} -алкил-радикал; более предпочтительно, Z^6 представляет собой атом серы, и Z^7 , Z^8 , Z^9 и Z^{10} представляют собой соответственно CR^{14} , CR^{15} , CR^{16} и углеродный атом, где R^{14} представляет собой водородный атом или C_1 - C_{40} -алкил-радикал, такой как метил или этил; и R^{15} и R^{16} представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{40} -алкил-радикалы.

R^{20} , R^{21} и R^{22} , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{40} углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов; предпочтительно, R^{20} и R^{21} представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{10} -алкил-радикалы, при условии, что они оба не являются C_1 - C_{10} -алкил-радикалами; предпочтительно, R^{22} представляет собой водородный атом.

Предпочтительный класс соединений формулы (I) имеет формулу (III):

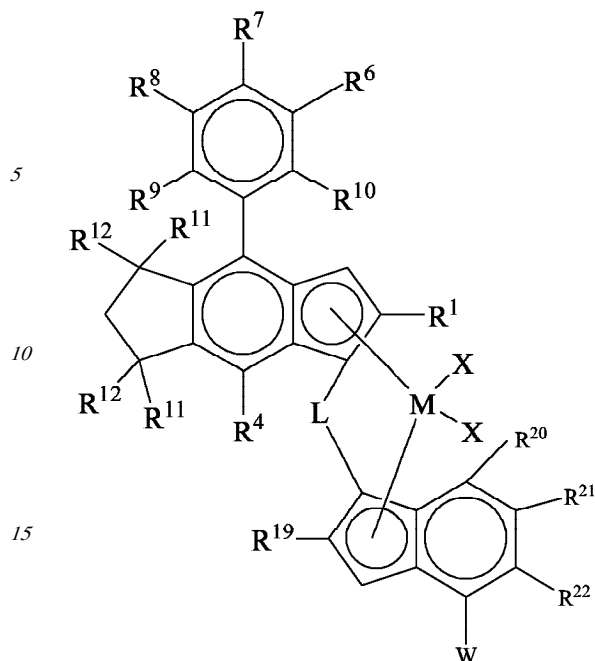


(III)

в которой M , L , X , R^1 , R^4 , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} и W имеют значение, описанное выше, и R^{11} и R^{12} , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{40} углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17

Периодической системы элементов; предпочтительно, R^{11} и R^{12} представляют собой водородные атомы или линейные или разветвленные, циклические или ациклические C_1 - C_{40} -алкил-, C_2 - C_{40} -алкенил-, C_2 - C_{40} -алкинил-радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, более предпочтительно, R^{11} и R^{12} представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{10} -алкил-радикалы, такие как метил- или этил-радикалы.

Другой предпочтительный класс соединений формулы (I) имеет формулу (IV):



(IV)

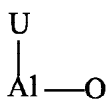
в которой M, L, X, R¹, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² и W имеют значение, описанное выше, и R¹¹ и R¹², одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водородные атомы или C₁-C₄₀ углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17

Периодической системы элементов; предпочтительно, R¹¹ и R¹² представляют собой водородные атомы или линейные или разветвленные, циклические или ациклические C₁-C₄₀-алкил-, C₂-C₄₀-алкенил-, C₂-C₄₀-алкинил-радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, более предпочтительно, R¹¹ и R¹² представляют собой водородные атомы или C₁-C₁₀-алкил-радикалы, такие как метил- или этил-радикалы. Предпочтительно, W представляет собой остаток формулы (Wa), как описано выше.

Соединения формулы (I) могут быть получены в соответствии с РСТ/ЕР 2004/013827.

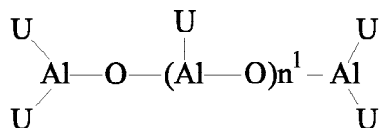
Алюмоксаны, используемые в качестве компонента ii) в каталитической системе согласно настоящему изобретению, могут быть получены взаимодействием воды с алюмоорганическим соединением формулы H_jAlU_{3-j} или H_jAl₂U_{6-j}, где U - заместители, одинаковые или различные, представляют собой водородные атомы, атомы галогенов, C₁-C₂₀-алкил-, C₃-C₂₀-циклоалкил-, C₆-C₂₀-арил-, C₇-C₂₀-алкиларил- или C₇-C₂₀-арил-алкил-радикалы, необязательно, содержащие атомы кремния или германия, при условии, что по меньшей мере один U отличается от галогена, и j составляет от 0 до 1, являясь также нецелым числом. В указанной реакции мольное соотношение Al/вода находится, предпочтительно, в интервале от 1:1 до 100:1.

Считается, что алюмоксаны, используемые в каталитической системе согласно настоящему изобретению, должны быть линейными, разветвленными или циклическими соединениями, содержащими по меньшей мере одну группу типа:

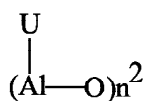


где U - заместители, одинаковые или различные, определены выше.

В частности, алюмоксаны формулы



могут быть использованы в случае линейных соединений, где n^1 составляет 0 или целое число от 1 до 40 и U-заместители определены выше; или алюмоксаны формулы



могут быть использованы в случае циклических соединений, где n^2 представляет собой целое число от 2 до 40 и где U-заместители определены выше.

Примерами алюмоксанов, подходящих для использования согласно настоящему изобретению, являются метилалюмоксан (МАО), тетра-

(изобутил)алюмоксан ((ТІВАО)(ТІБАО)), тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксан ((ТІОАО)(ТІОАО)), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан ((ТДМВАО)(ТДМБАО)) и тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан ((ТТМВАО)(ТТМБАО)).

Сокатализаторами, представляющими особый интерес, являются сокатализаторы, описанные в WO 99/21899 и в WO 01/21674, в которых алкил- и арил-группы имеют определенные разветвленные модели.

Неограничивающими примерами соединений алюминия, которые могут взаимодействовать с водой с получением подходящих алюмоксанов (b), описанных в WO 99/21899 и в WO 01/21674, являются: трис-(2,3,3-триметилбутил)алюминий, трис-(2,3-диметилгексил)алюминий, трис-(2,3-диметилбутил)алюминий, трис-(2,3-диметилпентил)алюминий, трис-(2,3-диметилгептил)алюминий, трис-(2-метил-3-этилпентил)алюминий, трис-(2-метил-3-этилгексил)алюминий, трис-(2-метил-3-этилгептил)алюминий, трис-(2-метил-3-пропилгексил)алюминий, трис-(2-этил-3-метилбутил)алюминий, трис-(2-этил-3-метилпентил)алюминий, трис-(2,3-диэтилпентил)алюминий, трис-(2-пропил-3-метилбутил)алюминий, трис-(2-изопропил-3-метилбутил)алюминий, трис-(2-изобутил-3-метилпентил)алюминий, трис-(2,3,3-триметилпентил)алюминий, трис-(2,3,3-триметилгексил)алюминий, трис-(2-этил-3,3-диметил-бутил)алюминий, трис-(2-этил-3,3-диметилпентил)алюминий, трис-(2-изопропил-3,3-диметилбутил)алюминий, трис-(2-триметилсилил-пропил)алюминий, трис-(2-метил-3-фенилбутил)алюминий, трис-(2-этил-3-фенилбутил)алюминий, трис-(2,3-диметил-3-фенилбутил)-алюминий, трис-(2-фенилпропил)алюминий, трис-[2-(4-фтор-фенил)пропил]алюминий, трис-[2-(4-хлорфенил)пропил]алюминий, трис-[2-(3-изопропилфенил)пропил]алюминий, трис-(2-фенил-бутил)алюминий, трис-(3-метил-2-фенилбутил)алюминий, трис-(2-фенилпентил)алюминий, трис-[2-(пентафторфенил)пропил]-алюминий, трис-[2,2-дифенилэтил]алюминий и трис-[2-фенил-2-метилпропил]алюминий, а также соответствующие соединения, у которых одна из гидрокарбильных групп замещена водородным атомом, и соединения, у которых одна или две гидрокарбильные группы замещены изобутил-группой.

Среди вышеуказанных соединений алюминия предпочтительными являются триметилалюминий (ТМА), триизобутилалюминий ((ТІВА) (ТІБА)), трис-(2,4,4-триметилпентил)алюминий ((ТІОА)(ТІОА)), трис-(2,3-диметилбутил)алюминий ((ТДМВА)(ТДМБА)) и трис-(2,3,3-триметилбутил)алюминий ((ТТМВА)(ТТМБА)).

Неограничивающими примерами соединений, способных образовывать

алкилметаллоценовый катион, являются соединения формулы D^+E^- , в которой D^+ представляет собой кислоту Бренстеда, способную отдавать протон и взаимодействовать необратимо с заместителем X металлоцена формулы (I), и E^- представляет собой совместимый анион, который способен пассивировать активные каталитические частицы, полученные от реакции двух соединений, и который является достаточно лабильным, чтобы быть удаляемым олефиновым мономером.

Предпочтительно, анион E^- содержит один или более атомов бора. Более предпочтительно, анион E^- представляет собой анион формулы $BAr_4^{(-)}$, в которой заместители Ar, которые могут быть одинаковыми или различными, представляют собой арил-радикалы, такие как фенил, пентафторфенил или бис-(трифторметил)фенил. Тетракис-пентафторофенилборат является особенно предпочтительным соединением, как описано в WO 91/02012. Кроме того, могут традиционно использоваться соединения формулы BAr_3 . Соединения данного типа описываются, например, в Международной заявке на патент WO 92/00333. Другими примерами соединений, способных образовывать алкилметаллоценовый катион, являются соединения формулы BAr_3P , в которой P представляет собой замещенный или незамещенный пиррол-радикал. Данные соединения описаны в WO 01/62764. Соединения, содержащие атомы бора, могут быть традиционно нанесены на носитель согласно описанию DE-A-19962814 и DE-A-19962910. Все указанные соединения, содержащие атомы бора, могут использоваться в мольном соотношении между бором и металлом металлоцена в интервале от примерно 1:1 до примерно 10:1, предпочтительно, от 1:1 до 2:1, более предпочтительно, примерно 1:1.

Неограничивающими примерами соединений формулы D^+E^- являются:

трибутиламмонийтетра(пентафторфенил)алюминат,
 трибутиламмонийтетра(трифторметилфенил)борат,
 трибутиламмонийтетра-(4-фторфенил)борат,
 N,N-диметилбензиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат,
 N,N-диметилгексиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат,
 N,N-диметиланилиний-тетракис(пентафторфенил)борат,
 N,N-диметиланилиний-тетракис(пентафторфенил)алюминат,
 N,N-диметилбензиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат,
 N,N-диметилгексиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат,
 ди(пропил)аммоний-тетракис(пентафторфенил)борат,
 ди(циклогексил)аммоний-тетракис(пентафторфенил)борат,
 трифенилкарбений-тетракис(пентафторфенил)борат,
 трифенилкарбений-тетракис(пентафторфенил)алюминат,
 ферроцений-тетракис(пентафторфенил)борат,
 ферроцений-тетракис(пентафторфенил)алюминат,
 трифенилкарбений-тетракис(пентафторфенил)борат и
 N,N-диметиланилиний-тетракис(пентафторфенил)борат.

Алюмоорганическими соединениями, используемыми в качестве соединения iii), являются соединения формулы H_jAlU_{3-j} или $H_jAl_2U_{6-j}$, как описано выше.

Каталитическая система, используемая в способе настоящего изобретения, наносится на инертный носитель. Это достигается осаждением металлоценового соединения i) или продукта его взаимодействия с компонентом ii) или компонента ii) и затем металлоценового соединения i) на инертный носитель. Носителем может быть пористый твердый материал, такой как тальк, слоистый силикат, неорганический

оксид или мелкодисперсный полимерный порошок (например, полиолефин).

Подходящие неорганические оксиды могут быть найдены среди оксидов элементов групп 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 и 16 Периодической системы элементов. Примеры оксидов, предпочтительных в качестве носителей, включают диоксид кремния, оксид алюминия, а также смешанные оксиды элементов кальция, алюминия, кремния, магния или титана, и также соответствующие смеси оксидов, галогениды магния, сополимеры стирол/дивинилбензол, полиэтилен и полипропилен. Другими неорганическими оксидами, которые могут быть использованы в отдельности или в комбинации с вышеуказанными предпочтительными оксидными носителями, являются, например, MgO , ZrO_2 , TiO_2 или B_2O_3 . Подходящий класс носителей, которые могут использоваться, представлен пористыми органическими носителями, функционализированными группами, имеющими активные водородные атомы. Особенно подходящими органическими носителями являются носители, у которых органическим носителем является частично сшитый полимер стирола. Носители данного типа описаны в Европейской заявке EP-633272.

Другим классом инертных носителей, особенно подходящим для использования согласно настоящему изобретению, является класс полиолефиновых пористых форполимеров, в частности полиэтилен.

Другим классом инертных носителей, подходящим для использования согласно настоящему изобретению, является класс пористых галогенидов магния, таких как описанные в Международной заявке WO 95/32995.

Используемые материалы носителей, предпочтительно, имеют удельную площадь поверхности в интервале от 10 до 1000 m^2/g , объем пор в интервале от 0,1 до 5 мл/г и средний размер частиц от 1 до 500 мкм. Предпочтение отдается носителям, имеющим удельную площадь поверхности в интервале от 50 до 500 m^2/g , объем пор в интервале от 0,5 до 3,5 мл/г и средний размер частиц в интервале от 5 до 350 мкм. Особое предпочтение отдается носителям, имеющим удельную площадь поверхности в интервале от 200 до 400 m^2/g , объем пор в интервале от 0,8 до 3,0 мл/г и средний размер частиц от 10 до 300 мкм.

Неорганический носитель может быть подвергнут термообработке, например, для удаления адсорбированной воды. Такая обработка-сушка обычно выполняется при температуре от 80 до 300°C, предпочтительно, от 100 до 200°C, с сушкой от 100 до 200°C, предпочтительно, выполняемой при пониженном давлении и/или в атмосфере инертного газа (например, азота), или неорганический носитель может быть прокален при температуре от 200 до 1000°C с получением желаемой структуры твердого материала и/или установлением желаемой концентрации ОН на поверхности. Носитель может быть также обработан химически с использованием обычных влагопоглотителей, таких как металлалкилы, предпочтительно, алюминийалкилы, хлорсиланы или $SiCl_4$, или еще метил-алюмоксан. Подходящие способы обработки описаны, например, в WO 00/31090.

Материал неорганического носителя может быть также химически модифицирован. Например, обработка силикагеля с помощью $(NH_4)_2SiF_6$ приводит к фторированию поверхности, или обработка силикагелей силанами, содержащими азот-, фтор- или серосодержащие группы, дает соответственно модифицированные поверхности силикагеля.

Органические материалы носителей, такие как мелкодисперсные порошки полиолефинов (например, полиэтилена, полипропилена или полистирола), могут также использоваться и, предпочтительно, аналогично освобождены от

адгезированной влаги, остатков растворителя или других примесей с помощью соответствующих операций очистки и сушки перед использованием. Также можно использовать функционализированные полимерные носители, например носители на основе полистирола, функциональные группы которых, например аммониевые или гидроксильные группы, по меньшей мере одного из каталитических компонентов, могут быть иммобилизованы. Может использоваться твердое соединение, полученное нанесением каталитической системы, предмета настоящего изобретения, на носитель, в комбинации с дополнительным введением алкилалюминиевого соединения, либо как такового, либо предварительно взаимодействовавшего с водой, если необходимо.

Предпочтительно, стадия а) дополнительно содержит стадию форполимеризации а-1).

Стадия форполимеризации а-1) может осуществляться при контактировании каталитической системы с этиленом, пропиленом или одним или более альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, в которой T^1 представляет собой $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкил-радикал. Предпочтительно, указанными альфа-олефинами являются пропилен или этилен при температуре в интервале от -20°C до 70°C для того, чтобы получить форполимеризованную каталитическую систему, содержащую от 5 до 500 г полимера на 1 г каталитической системы.

Таким образом, стадия а), предпочтительно, содержит:

а-1) контактирование каталитической системы, описанной выше, с этиленом, пропиленом или одним или более альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, в которой T^1 представляет собой $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкил-радикал, предпочтительно, с пропиленом или этиленом, для того, чтобы получить форполимеризованную каталитическую систему, содержащую от 5 до 500 г полимера на 1 г каталитической системы, предпочтительно, от 5 до 100 г полимера на 1 г каталитической системы;

а-2) полимеризацию пропилена и, необязательно, одного или более мономеров, выбранных из этилена и альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, в которой T^1 представляет собой $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкил-радикал, в присутствии форполимеризованной каталитической системы, полученной на стадии а-1).

Стадия а) настоящего изобретения может осуществляться в жидкой фазе, в которой полимеризационной средой может быть инертный углеводородный растворитель или полимеризационной средой может быть жидкий пропилен, необязательно, в присутствии инертного углеводородного растворителя и этилена или одного или более сомономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, или стадия а) может осуществляться в газовой фазе. Указанный углеводородный растворитель может быть либо ароматическим (таким, как толуол), либо алифатическим (таким, как пропан, гексан, гептан, изобутан, циклогексан и 2,2,4-триметилпентан).

Предпочтительно, полимеризационной средой является жидкий пропилен. Он может, необязательно, содержать незначительные количества (до 40 мас.%, предпочтительно, до 20 мас.%, более предпочтительно, до 5 мас.%) инертного углеводородного растворителя или одного или более сомономеров, таких как этилен или альфа-олефины формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$. Могут также присутствовать смеси обоих сомономеров и инертного углеводородного растворителя.

Стадия а) может осуществляться в присутствии водорода. Пропорция водорода, присутствующая в процессе реакции полимеризации, составляет, предпочтительно, выше 1 ч./млн, более предпочтительно, находится в интервале от 5 до 2000 ч./млн, даже более предпочтительно, от 6 до 500 ч./млн по отношению к пропилену,

присутствующему в реакторе. Водород может быть введен либо в начале реакции полимеризации, либо он может быть введен после осуществления стадии форполимеризации. Пропиленовый полимер, полученный на стадии а), представляет собой гомополимер пропилена или сополимер пропилена, содержащий до 20 мол.%,
 5 предпочтительно, от 0,1 до 10 мол.%, более предпочтительно, от 1 до 5 мол.%, производных звеньев этилена или одного или более альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$. Неограничивающими примерами альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, которые могут использоваться в способе настоящего изобретения, являются 1-бутен, 1-
 10 пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 4,6-диметил-1-гептен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и 1-эйкозен. Предпочтительными сомономерами являются этилен или 1-бутен.

Количество полимера, полученного на стадии а), составляет от 5 до 90 мас.% от всего полимера, полученного во всем способе, предпочтительно, от 10 до 70 мас.% от
 15 всего полимера, полученного во всем способе, более предпочтительно, от 30 до 60 мас.% от всего полимера, полученного во всем способе.

Предпочтительно, на стадии а) получается гомополимер пропилена или сополимер пропилена и этилена, имеющий содержание этилена менее 10 мас.%.

20 Стадия б) осуществляется в газовой фазе, предпочтительно, в реакторе с псевдоожиженным слоем или в реакторе с непрерывным перемешиванием. Температура полимеризации обычно находится в интервале от -100°C до 200°C и, предпочтительно, от 10°C до 100°C . Давление полимеризации обычно находится в
 25 интервале от 0,5 до 100 бар. Количество полимера, полученного на стадии б), составляет от 10 до 95 мас.% от всего полимера, полученного во всем способе, предпочтительно, от 30 до 90 мас.% от всего полимера, полученного во всем способе, более предпочтительно, от 70 до 40 мас.% от всего полимера, полученного во всем способе; другой используемый интервал составляет от 61 до 80 мас.% полимера,
 30 полученного во всем способе.

Стадия б) может осуществляться в присутствии водорода. Отношение водород/этилен, присутствующих в процессе реакции полимеризации, составляет, предпочтительно, выше 1 ч./млн по отношению к этилену или пропилену в
 35 зависимости от того, какой из них является преобладающим мономером, присутствующим в реакторе; более предпочтительно, отношение находится в интервале от 5 до 2000 ч./млн, даже более предпочтительно, от 6 до 500 ч./млн.

На стадии б) получается сополимер этилена или пропилена, имеющий от 4 мол.% до 90 мол.%, предпочтительно, от 15 мол.% до 60 мол.% производных звеньев
 40 сомономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$ и, необязательно, до 20% производных звеньев несопряженного диена. Примерами сомономера формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, который может использоваться на стадии б) настоящего изобретения, иного, чем пропилен и этилен, являются 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 4,6-диметил-1-гептен,
 45 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и 1-эйкозен.

На стадии б) настоящего изобретения может быть получен сополимер пропилена или сополимер этилена. В том случае, когда получается сополимер пропилена, пропилен сополимеризуется с альфа-олефинами формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, в которой Т представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, и, необязательно,
 50 несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а), и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается; примеры подходящих сомономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$ приведены выше; предпочтительным сомономером,

используемым с пропиленом, является этилен, 1-бутен и 1-гексен.

В том случае, когда получается сополимер этилена, этилен сополимеризуется с альфа-олефинами формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, в которой Т представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, и, необязательно, несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а), и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается; примеры подходящих сомономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$ приведены выше; предпочтительным сомономером, используемым с этиленом, является 1-бутен и 1-гексен.

Полимер, полученный на стадии b), может, необязательно, содержать до 20 мол.% несопряженного диена. Несопряженными диенами может быть неразветвленный, разветвленный или циклический углеводородный диен, имеющий от 6 до 20 углеродных атомов. Примерами подходящих несопряженных диенов являются:

- неразветвленные ациклические диены, такие как 1,4-гексадиен и 1,6-октадиен;
- разветвленные ациклические диены, такие как 5-метил-1,4-гексадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 3,7-диметил-1,7-октадиен и смешанные изомеры дигидромирицена и дигидрооцинена;
- одноциклические алициклические диены, такие как 1,3-циклопентадиен, 1,4-циклогексадиен, 1,5-циклооктадиен и 1,5-циклододекадиен;
- многоциклические алициклические диены с конденсированным или мостиковым кольцом, такие как тетрагидроинден, метилтетрагидроинден, дициклопентадиен, бицикло-(2,2,1)-гепта-2,5-диен; и
- алкенил-, алкилиден-, циклоалкенил- и циклоалкилиденнорборнены, такие как 5-метил-2-норборнен ((MNB)(МНБ)), 5-пропенил-2-норборнен, 5-изопропилиден-2-норборнен, 5-(4-цикло-пентенил)-2-норборнен, 5-циклогексилиден-2-норборнен, 5-винил-2-норборнен и норборнадиен.

Предпочтительными диенами являются 1,4-гексадиен ((HD) (ГД)), 5-этилиден-2-норборнен ((ENB)(ЭНБ)), 5-винилиден-2-норборнен ((VNB)(ВНБ)), 5-метил-2-норборнен ((MNB)(МНБ)) и дициклопентадиен ((DCPD)(ДЦПД)). Особенно предпочтительными диенами являются 5-этилиден-2-норборнен ((ENB)(ЭНБ)) и 1,4-гексадиен ((HD)(ГД)).

Когда присутствуют несопряженные диены, они обычно вводятся в полимер в количестве от 0,1 до примерно 20 мол.%, предпочтительно, от 1 до 15% мол.% и, более предпочтительно, от 2 до 7 мол.%. Если желательно, может вводиться более одного диена одновременно, например ГД и ЭНБ, с общим введением диена в пределах, установленных выше.

Способ настоящего изобретения может осуществляться в одном реакторе или в двух или более реакторах, установленных последовательно.

Следующие примеры приводятся в целях иллюстрации, но не ограничения.

Примеры

Определение общих характеристик

Характеристическая вязкость (IV) в декагидронафталине

Характеристическую вязкость в декагидронафталине (DHN) определяют на вискозиметре Уббеллоде PVS1 с измерительной головкой S5 (оба от Lauda) в декалине при 135°C. Для получения образца 20 мг полимера растворяют в 20 мл декалина при 135°C в течение 2 ч. 15 мл раствора помещают в вискозиметр; на приборе выполняют минимум измерения во время трех пробегов до получения согласующегося результата. IV рассчитывают по времени пробегов согласно уравнению $IV = (t/t_0 - 1) \cdot 1/c$,

где t означает время пробега раствора, t_0 означает время пробега растворителя, c означает концентрацию раствора в г/моль.

Характеристическая вязкость (IV) в тетрагидронафталине

Измерения для примеров 1-5 выполняют в тетрагидронафталиновом (THN) растворе, полученном растворением полимера при 135°C в течение 1 ч.

Фракция, растворимая в ксилоле при 25°C

2,5 г полимера растворяют в 250 мл орто-ксилола при перемешивании при 135°C в течение 30 мин, затем раствор охлаждают до 25°C и через 30 мин фильтруют нерастворимый полимер. Полученный раствор выпаривают в токе азота, остаток сушат и взвешивают с определением процентного содержания растворимого полимера.

Температура плавления (T_m)

При использовании дифференциального сканирующего калориметра DSC Mettler проводят калориметрические измерения. Прибор калибруют эталонами индия и олова. Взвешенный образец (5-10 мг) герметизируют в алюминиевых чашках, нагревают до 200°C и выдерживают при этой температуре в течение достаточно большого времени (5 мин) для обеспечения полного расплавления всех кристаллитов. Затем охлаждают до -20°C при скорости охлаждения 20°C/мин. После выстаивания в течение 5 мин при 0°C образец нагревают при скорости 20°C/мин. В указанном пробеге второго нагревания пиковую температуру принимают за температуру плавления (T_m), а площадь - за общую энтальпию плавления (ΔH).

Гельпроникающая хроматография

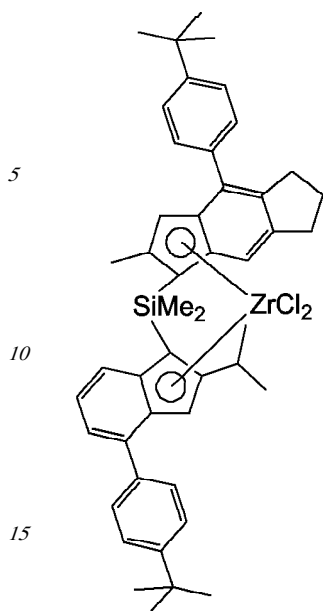
Гельпроникающую хроматографию (GPC) выполняют при 145°C в 1,2,4-трихлорбензоле с использованием прибора GPC 150C Waters. Данные оценивают с использованием компьютерной программы Win-GPC от фирмы HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Калибрование колонок проводят с помощью полипропиленовых эталонов, имеющих молекулярные массы от 100 до 107 г/моль. Определяют средневесовую молекулярную массу (M_w) и среднечисленную молекулярную массу (M_n) полимеров. Величина Q представляет собой отношение средневесовой молекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n).

Химические вещества и характеристики

Все химические вещества были обработаны с использованием стандартной Шленк-технологии.

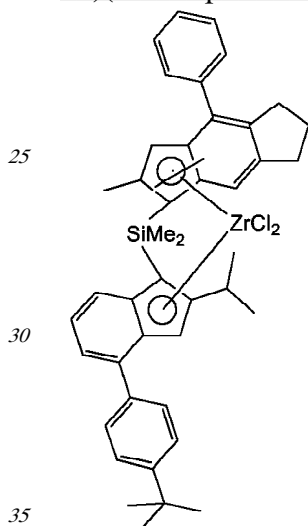
Метилалюмоксан (MAO) получают от фирмы Albemarle как 30 мас.%/мас. толуольный раствор и используют как таковой, и диоксид кремния получают от INEOS (ES70Y, 100 мкм).

Псевдо-рац-диметилсиландиил-(6-метил-4-(4'-трет-бутил-фенил)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконийдихлорид (C-1)



был синтезирован в соответствии с РСТ/ЕР 2004/013827.

20 Псевдо-рац-диметилсиландиил-(6-метил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутил-фенил)-1-инденил)цирконийдихлорид (С-2)



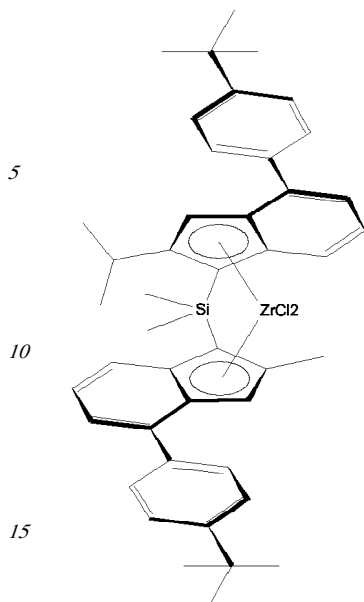
был синтезирован в соответствии с РСТ/ЕР 2004/013827.

40 Раци-диметилсиландиил-(2-метил-4-(4'-трет-бутилфенил)-инденил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)инденил)-цирконийдихлорид (С-3)

45

50

55



был получен в соответствии с методикой, описанной в WO 01/48034.

Получение каталитической системы на носителе

6,3 г SiO₂ помещают в круглую колбу, оборудованную КРГ-мешалкой, и суспендируют при 0°C в 30 мл толуола. Через капельную воронку медленно добавляют 15,1 мл MAO при 0°C. После добавления суспензии позволяют дойти до комнатной температуры (RT) и затем перемешивают в течение 2 ч. Реакционную смесь помещают в стеклянную колбу с мешалкой, оборудованную фильтром (размер P3), где растворитель отфильтровывается. Остаток суспендируют в 20 мл толуола, перемешивают в течение 15 мин при комнатной температуре и фильтруют. Носитель суспендируют в 20 мл толуола, затем доводят до 80°C и перемешивают в течение 30 мин при данной температуре перед горячей фильтрацией. Носитель снова суспендируют в 20 мл толуола, затем доводят до 80°C и перемешивают в течение 30 мин при данной температуре перед горячей фильтрацией. MAO/диоксид кремния суспендируют при 15°C в 20 мл толуола. При перемешивании медленно добавляют раствор 0,25 ммоль (207 мг, 40 мкмоль/г носителя) металлоцена, указанного в таблице 1, 2 мл MAO и 2 мл толуола. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при 15°C и после повышения температуры до 40°C снова перемешивают в течение 2 ч. Затем ее фильтруют. Твердый остаток промывают 3 раза при 60°C каждый раз 20 мл толуола (перемешивание: 3×30 мин). После последней фильтрации реакционный продукт перегружают с некоторым количеством толуола на стеклянную фритту (размер P3) и снова фильтруют. Катализатор перегружают после сушки при КТ в высоком вакууме до постоянной массы.

Примеры полимеризации 1-3 (многостадийная полимеризация)

Стадия а)

В 2,5 л автоклав, предварительно выдержанный до утра под азотной продувкой, загружают 2 ммоль триэтилалюминия (TEA) (как 10 мас.%/об. гексановый раствор) в качестве реакторного поглотителя. Также подается 0,5 бар-г пропилена для предотвращения поступления воздуха в реактор.

Форполимеризация: 252 г пропилена подают в автоклав при 0°C. В реактор вводят каталитическую систему, и пропилен форполимеризуется при 30°C в течение 5 мин. В конце данной стадии температура реактора повышается от 30 до 70°C (в течение 10 мин). В процессе увеличения температуры также подают 59 см³ H₂, что

соответствует 2,63 ммоль H_2 .

Полимеризация пропилена в массе на данной стадии проводится при давлении 30 бар-г и 70°C до полного расходования жидкого пропилена, и давление внутри реактора начинает снижаться. Когда данная стадия завершается полностью, регистрируется время полимеризации полипропиленовой матрицы, и давление сбрасывается до 0,1 бар-г пропилена; в это же самое время температура снижается до 30°C.

Стадия b)

Этилен и пропилен при мольном соотношении этилен (C2)/пропилен(C3)+ этилен(C2) 0,5 подают в реактор до достижения давления 21 бар-г, затем температура повышается до 60°C, и смесь этилен/пропилен подают при постоянном давлении до расходования 232 г мономеров.

Затем реактор вентилируют и охлаждают до комнатной температуры, затем реакция прекращается. Полимер собирают и сушат при пониженном давлении и 60°C.

Полученный полимер подвергают экстракции ксилолом при 25°C в соответствии с методикой, описанной выше. Фракцию полимера, растворимую в ксилоле при 25°C, принимают как количество сополимеров этилена и пропилена, полученное в способе. Данные полимеризации представлены в таблице 1.

Таблица 1								
Пример	Met	Met	Стадия а)	Стадия б)				
		мг	Актив- ность кг PP/г катали- затора/ч	Актив- ность кг EPR/г катали- затора/ч	C ₂ EPR, мас. %	Раство- римые в ксилоле, (XS), мас. %	IV _{XS} , дл/г, TНН	Tm, °C
1	C-2	118	1,3	2,9	23,8	66,6	2,06	155,7
2	C-1	120	2,4	4,0	25,4	65,3	1,75	156,1
3*	C-3	380	0,75	2,5	22,0	62,3	1,26	152,0

* сравнительный - EPR - сополимер этилена и пропилена

Пример полимеризации 4 (многостадийная полимеризация)

Стадия а)

В 2,5 л автоклав, предварительно выдержанный до утра под азотной продувкой, загружают 2 ммоль триэтилалюминия (TEA) (как 10 мас. %/об. гексановый раствор) в качестве реакторного поглотителя. Также подается 0,5 бар-г пропилена для предотвращения поступления воздуха в реактор.

Форполимеризация: 134 г пропилена подают в автоклав при 0°C. В реактор вводят каталитическую систему, и пропилен форполимеризуется при 30°C в течение 5 мин. В конце данной стадии температура реактора повышается от 30 до 80°C (в течение 10 мин). Полимеризация пропилена в газовой фазе: данная стадия осуществляется при давлении 24 бар-г и 80°C до расходования 70 г пропилена, и давление внутри реактора начинает снижаться.

Когда данная стадия завершается полностью, регистрируется время полимеризации полипропиленовой матрицы, и давление сбрасывается до 0,1 бар-г пропилена; в это же самое время температура снижается до 30°C.

Стадия б)

Этилен и пропилен при мольном соотношении этилен (C2)/пропилен(C3)+ этилен(C2) 0,3 подают в реактор до достижения давления 21 бар-г и температуры 70°C. Затем смесь этилен/пропилен подают при постоянном давлении до расходования 232 г мономеров.

Затем реактор вентилируют и охлаждают до комнатной температуры, затем

реакция останавливается. Полимер собирают и сушат при пониженных давлении и температуре.

Результаты представлены в таблице 2.

5

10

Таблица 2								
Пример	Met	Met	Стадия а)	Стадия б)				
		мг	Актив- ность кг PP/г катали- затора/ч	Актив- ность кг EPR/г катали- затора/ч	C ₂ EPR, мас. %	Раство- римые в ксилоле, (XS), мас. %	IV _{XS} , дл/г, THN	T _m , °C
4	C-2	124	0,9	3,0	12,6	67,1	2,1	не определено
EPR - сополимер этилена и пропилена								

Формула изобретения

15

1. Многостадийный способ, включающий следующие стадии:

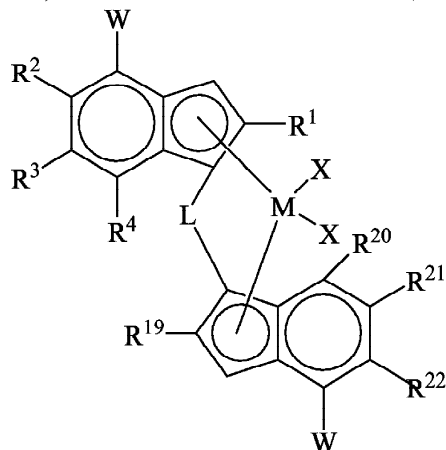
стадию а) полимеризации пропилена и, необязательно, одного или более мономеров, выбранных из этилена или альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, где T^1 представляет собой $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, в присутствии каталитической системы, нанесенной на диоксид кремния, содержащей:

20

i) одно или более металлоценовых соединений формулы (I):

25

30



35

(I)

ii) алюмоксан или соединение, способное образовывать алкилметаллоценовый катион; и, необязательно,

iii) алюмоорганическое соединение;

40

стадию б) контактирования в условиях полимеризации в газовой фазе пропилена или этилена с одним или более альфа-олефинами формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, где T представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил-радикал, и, необязательно, несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а) и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается;

45

в котором количество полимера, полученного на стадии а), находится в интервале от 5 до 90 мас. % от массы полимера, полученного во всем способе, и количество полимера, полученного на стадии б), находится в интервале от 10 до 95 мас. % от массы полимера, полученного во всем способе;

50

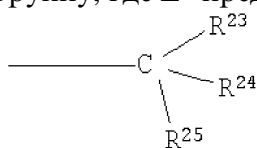
в котором в соединении формулы (I):

M представляет собой атом переходного металла, выбранного из металлов, принадлежащих к группе 4 Периодической системы элементов;

X, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода, атом галогена, R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ или PR₂-группу, где R представляет собой линейный или разветвленный, циклический или ациклический C₁-C₄₀-алкил-, C₂-C₄₀-алкенил-, C₂-C₄₀-алкинил-, C₆-C₄₀-арил-, C₇-C₄₀-алкиларил- или C₇-C₄₀-арил-алкил-радикал, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, и R' представляет собой C₁-C₂₀-алкилиден-, C₆-C₂₀-арилиден-, C₇-C₂₀-алкиларилиден- или C₇-C₂₀-арилалкилиден-радикал;

L представляет собой двухвалентную мостиковую группу, выбранную из C₁-C₂₀-алкилиден-, C₃-C₂₀-диклоалкилиден-, C₆-C₂₀-арилиден-, C₇-C₂₀-алкиларилиден- или C₇-C₂₀-арилалкилиден-радикалов, необязательно содержащих гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов, или силилиден-радикал, содержащий до 5 атомов кремния;

R¹ и R¹⁹ являются отличающимися друг от друга и представляют собой Z¹ или Z² группу, где Z¹ представляет собой соединение формулы (II)



(II)

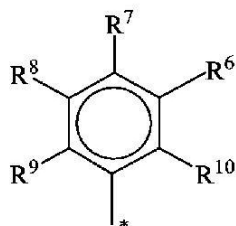
где R²⁵ представляет собой водородный атом, R²³ и R²⁴ линейные или разветвленные C₁-C₁₀ алкильные радикалы,

Z² представляет собой линейный C₁-C₂₀-алкил-, при условии, что, если R¹ или R¹⁹ представляют собой Z¹, тогда R¹⁹ или R¹ представляют собой Z²;

R² и R³ образуют вместе конденсированное насыщенное 3-7-членное кольцо, необязательно содержащее гетероатомы, принадлежащие к группам 13-16 Периодической системы элементов; причем валентность каждого атома, образующего указанное кольцо, заполнена R¹⁸-группами, где R¹⁸, одинаковые или различные, представляют собой водородные атомы или C₁-C₄₀ углеводородный радикал; указанное кольцо может быть насыщенным или может содержать двойные связи;

R⁴ представляет собой водородный атом;

W представляет собой остаток формулы Wa:



(Wa)

где * представляет собой точку, в которой остаток соединяется с инденильным остатком соединения формулы (I);

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ и R¹⁰, одинаковые или различные, представляют собой водородные атомы или C₁-C₄₀ углеводородные радикалы,

R²⁰, R²¹ и R²² представляют собой водородные атомы.

2. Многостадийный способ по п.1, в котором в соединении формулы (I)

X представляет собой атом водорода, атом галогена, OR'O или R-группу;

L представляет собой $\text{Si}(\text{R}^{11})_2$, где R^{11} представляет собой линейный или разветвленный, циклический или ациклический C_1 - C_{40} -алкил-, C_2 - C_{40} -алкенил-, C_2 - C_{40} -алкинил-, C_6 - C_{40} -арил-, C_7 - C_{40} -алкиларил- или C_2 - C_{40} -арил-алкил-радикал;

R^4 представляет собой водородный атом, C_1 - C_{10} -алкил- или C_6 - C_{40} -арил-радикал;

R^{18} представляет собой водородный атом или линейный или разветвленный C_1 - C_{20} -алкил-радикал.

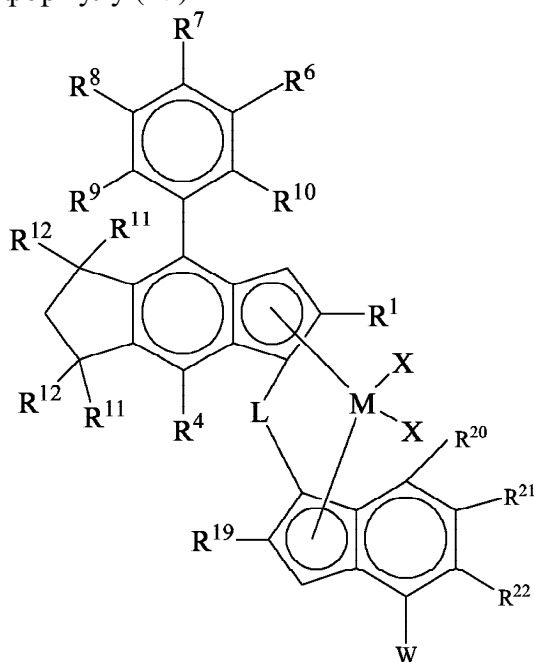
3. Многостадийный способ по п.1 или 2, в котором в остатке формулы (Wa) R^7 представляет собой C_1 - C_{40} -алкил-радикал, и R^6 , R^8 , R^9 и R^{10} представляют собой водородные атомы.

4. Многостадийный способ по п.1 или 2, в котором в остатке формулы (Wa) R^{10} и R^8 представляют собой C_1 - C_{40} -алкил-радикалы, и R^7 , R^8 и R^9 представляют собой водородные радикалы.

5. Многостадийный способ по п.1 или 2, в котором в остатке формулы (Wa) R^6 , R^7 и R^8 представляют собой линейные или разветвленные C_1 - C_{40} алкил-радикалы, и R^{10} и R^9 представляют собой водородные атомы.

6. Многостадийный способ по п.1 или 2, в котором в остатке (Wa) R^6 , R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} представляют собой водородные атомы.

7. Многостадийный способ по п.1, в котором соединение формулы (I) имеет формулу (IV)



(IV)

в которой M, L, X, R^1 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} и W имеют значение, описанное в пп.1-6 и R^{11} и R^{12} , одинаковые или различные, представляют собой водородные атомы или C_1 - C_{40} углеводородные радикалы, необязательно, содержащие гетероатомы, принадлежащие к группам 13-17 Периодической системы элементов.

8. Многостадийный способ по п.1, в котором стадию а) осуществляют в жидкой фазе, где полимеризационной средой может быть инертный углеводородный растворитель, или полимеризационной средой может быть жидкий пропилен, необязательно, в присутствии инертного углеводородного растворителя и этилена или

одного или более сомономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, или стадию а) можно осуществлять в газовой фазе.

9. Многостадийный способ по п.1, в котором стадия а) осуществляется в присутствии водорода.

10. Многостадийный способ по п.1, в котором пропиленовый полимер, полученный на стадии а), представляет собой гомополимер пропилена или сополимер пропилена, содержащий до 20 мол.% звеньев, производных этилена или одного или более альфа-олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$.

11. Многостадийный способ по п.10, в котором на стадии а) получают гомополимер пропилена или сополимер пропилена и этилена, имеющий содержание этилена ниже 10 мас.%.

12. Многостадийный способ по п.1, в котором на стадии б) получают сополимер этилена или пропилена, имеющий от 4 до 90 мол.% звеньев производных сомономеров формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$ и, необязательно, до 20 мол.% звеньев производных несопряженного диена.

13. Многостадийный способ по п.1, в котором на стадии б) пропилен сополимеризуют с альфа-олефинами формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, где Т представляет собой водород или C_1 - C_{10} -алкил-радикал, и, необязательно, несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а), и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается.

14. Многостадийный способ по п.1, в котором на стадии б) этилен сополимеризуют с альфа-олефинами формулы $\text{CH}_2=\text{CHT}$, где Т представляет собой водород или C_1 - C_{10} -алкил-радикал, и, необязательно, несопряженным диеном в присутствии полимера, полученного на стадии а), и, необязательно, в присутствии дополнительного алюмоорганического соединения, при условии, что гомополимер не получается.