



(51) МПК  
*C08L 23/04* (2006.01)  
*C08F 110/02* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)  
*C08F 4/6592* (2006.01)  
*C08F 4/80* (2006.01)

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

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006141657/04, 25.04.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**25.04.2005**

(30) Конвенционный приоритет:  
**26.04.2004 DE 102004020524.8**  
**13.07.2004 US 60/587,533**

(43) Дата публикации заявки: **10.06.2008**

(45) Опубликовано: **27.04.2010** Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2004/018489 A, 04.03.2004. US 2002/058584 A1, 16.05.2002. WO 01/23443 A, 05.04.2001. WO 99/46302 A, 16.09.1999. US 2003/125195 A1, 03.07.2003. US 6410664 B1, 25.06.2002. RU 2161167 C2, 27.12.2000.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **27.11.2006**

(86) Заявка РСТ:  
**EP 2005/051826 (25.04.2005)**

(87) Публикация РСТ:  
**WO 2005/103100 (03.11.2005)**

Адрес для переписки:  
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городиский и  
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**МИХАН Шахрам (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)**

**RU 2 387 681 C2**

**RU 2 387 681 C2**

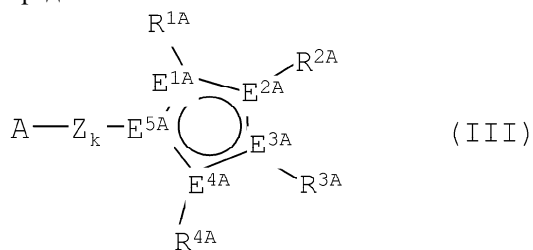
## (54) ПОЛИЭТИЛЕН И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым видам полиэтилена и каталитической композиции для их получения. Полиэтилен, представляющий собой гомополимеры этилена и сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами и имеющий ширину молекулярно-массового распределения  $M_w/M_n$  от 6 до 100, плотность от 0,89 до 0,97 г/см<sup>3</sup>, средневесовую молекулярную массу  $M_w$  от 5000 г/моль до 700000 г/моль и от 0,01 до 20 разветвлений/1000 атомов углерода и по

меньшей мере 0,5 винильных групп/1000 атомов углерода, причем доля полиэтилена с молекулярной массой меньше 10000 г/моль имеет степень разветвления от 0 до 1,5 ветвей на боковых цепях, более длинных, чем  $CH_3/1000$  атомов углерода. Каталитическая композиция для получения полиэтилена по п.1, состоящая из по меньшей мере двух разных катализаторов полимеризации, из которых А) представляет собой по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе

моноциклопентадиенильного комплекса металла групп 4-6 Периодической таблицы элементов, в котором циклопентадиенильная система замещена незаряженным донором (A1), имеющим общую формулу  $Cp - Z_k - A - M^A$  (II), где переменные имеют следующие значения:  $Cp-Z_k-A$  представляет собой



$M^A$  представляет собой металл, который выбирают из группы, состоящей из титана в степени окисления 3, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама, и  $k$  равен 0 или 1, или гафноцином (A2), и B) представляет собой по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе железосодержащего компонента с тридентатным лигандом, содержащим по меньшей мере два орто, орто-дизамещенных арильных радикала (B). Технический результат - получение полиэтилена с хорошими механическими свойствами, большими возможностями для обработки и высокой долей винильных групп. 7 н. и 20 з.п.ф-лы, 2 табл., 5 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C08L 23/04* (2006.01)  
*C08F 110/02* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)  
*C08F 4/6592* (2006.01)  
*C08F 4/80* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006141657/04, 25.04.2005**

(24) Effective date for property rights:  
**25.04.2005**

(30) Priority:  
**26.04.2004 DE 102004020524.8**  
**13.07.2004 US 60/587,533**

(43) Application published: **10.06.2008**

(45) Date of publication: **27.04.2010 Bull. 12**

(85) Commencement of national phase: **27.11.2006**

(86) PCT application:  
**EP 2005/051826 (25.04.2005)**

(87) PCT publication:  
**WO 2005/103100 (03.11.2005)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO**  
**"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",**  
**pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MIKhaN Shakhran (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**

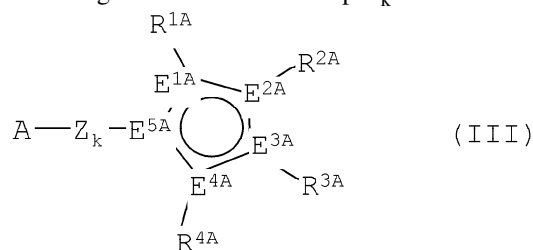
**(54) POLYETHYLENE AND CATALYST COMPOSITION FOR POLYETHYLENE SYNTHESIS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polyethylene in form of ethylene homopolymers and copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefins and having molecular weight distribution range  $M_w/M_n$  from 6 to 100, density from 0.89 to 0.97 g/cm<sup>3</sup>, weight-average molecular weight  $M_w$  from 5000 g/mol to 700000 g/mol and from 0.01 to 20 branches/1000 carbon atoms and at least 0.5 vinyl groups/1000 carbon atoms, where the fraction of polyethylene with molecular weight less than 10000 g/mol has degree of branching from 0 to 1.5 branches on the side chains, longer than CH<sub>3</sub>/1000 carbon atoms. The catalyst composition for synthesis of polyethylene in paragraph 1 consists of at least two different polymerisation catalysts, from which A) is at least one polymerisation catalyst based on monocyclopentadienyl complex of a group IV-VI

metal, in which the cyclopentadienyl system is substituted by an uncharged donor (A1) of formula Cp-Z<sub>k</sub>-A-M<sup>A</sup> (II), where variables assume the following values: Cp-Z<sub>k</sub>-A is



, M<sup>A</sup> is a metal which is selected from a group consisting of titanium (III), vanadium, chromium, molybdenum and tungsten, and k equals 0 or 1, or with hafnocene (A2), and B) is at least one polymerisation catalyst based on a ferrous component with a tridentate ligand containing at least two ortho-, ortho-disubstituted aryl radicals (B).

EFFECT: obtaining polyethylene with good mechanical properties, possibility for processing and

high content of vinyl groups.  
27 cl, 12 ex, 2 tbl, 5 dwg

R U 2 3 8 7 6 8 1 C 2

R U 2 3 8 7 6 8 1 C 2

Настоящее изобретение относится к новым видам полиэтилена, к каталитической композиции и способу их получения, а также к волокнам, формованным изделиям, пленкам или смесям полимеров, в которых присутствует полиэтилен.

5 К механической прочности формованных изделий на основе полиэтилена предъявляются все более высокие требования. В частности, требуются продукты, обладающие высокой стойкостью к растрескиванию под нагрузкой, ударной вязкостью и жесткостью, что особенно необходимо при изготовлении полых изделий и напорных труб. Требование к высокой устойчивости к растрескиванию под нагрузкой  
10 и одновременно жесткости нелегко удовлетворить, т.к. эти свойства противоречат друг другу. В то время как жесткость возрастает с увеличением плотности полиэтилена, устойчивость к растрескиванию под нагрузкой уменьшается с увеличением плотности.

15 Образование трещин в пластиках под нагрузкой представляет собой физико-химический процесс, при котором молекулы полимеров не изменяются. Он вызывается, помимо всего прочего, постепенным формированием или разделением связанных молекулярных цепей. Трещины образуются тем труднее, чем больше средняя молекулярная масса, чем шире молекулярно-массовое распределение и выше  
20 степень разветвления молекул, т.е. ниже плотность. Они образуются тем труднее, чем длиннее сами цепи. Поверхностно-активные вещества, в частности мыла, и термические напряжения ускоряют образование трещин под нагрузкой.

Свойства бимодальных полиэтиленов зависят, во-первых, от свойств входящих в их состав компонентов. Во-вторых, для механических свойств полиэтилена особенно  
25 важно качество смешения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов. Плохое качество смешения приводит среди прочего к низкой устойчивости к растрескиванию и отрицательно влияет на медленное изменение свойств напорных труб, сделанных из полиэтиленовых смесей.

30 Было установлено, что для полых изделий и напорных труб лучше использовать смеси высокомолекулярного сополимера этилена низкой плотности с низкомолекулярным гомополимером этилена высокой плотности, которые очень устойчивы к растрескиванию под нагрузкой, как описано, например, у L.L.Bohm и др., Adv. Mater., 4, 234-238 (1992). Аналогичные смеси полимеров раскрыты в EP-  
35 A-100843, EP-A 533154, EP-A 533155, EP-A 533156, EP-A 533160 и США 5350807.

Такие смеси бимодальных полиэтиленов часто получают в каскадных реакторах, т.е. в двух или более последовательно соединенных реакторах полимеризации, так что полимеризацию низкомолекулярного компонента проводят в одном реакторе, а  
40 полимеризацию высокомолекулярного компонента в следующем (см., например, M.Ratzsch, W.Neisl "Bimodal Polymerwerkstoffe auf der Basis von PP und PE" in "Ausbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften", pp.3-25, VDI-Verlag, Dusseldorf 1995). Недостатком этого способа является то, что для получения низкомолекулярного компонента необходимо добавлять сравнительно большие количества водорода.  
45 Поэтому полимеры, полученные таким образом, содержат мало винильных концевых групп, особенно в низкомолекулярном компоненте. Кроме того, технически сложно избежать попадания в следующий реактор мономеров, добавленных в один реактор, или добавленного водорода, введенного в качестве регулятора.

50 Известно использование каталитических композиций, содержащих два или более разных катализаторов полимеризации олефинов - циглеровского типа или металлоценов. Например, для получения смесей с широким молекулярно-массовым распределением можно использовать комбинацию двух катализаторов, на одном из

которых образуется полимер, средняя масса которого отличается от массы продукта, полученного на другом катализаторе (WO 95/11264). Сополимеры этилена с более высокомолекулярными  $\alpha$ -олефинами, такими как пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен или 1-октен, известные как LLDPE (линейные полимеры низкой плотности),  
5 которые образуются в присутствии классических катализаторов Циглера-Натта на основе титана, отличаются от LLDPE, получаемых в присутствии металлоцена. Число боковых цепей, полученных при введении другого мономера, и их распределение, известное как SCBD (распределение коротких разветвленных цепей) сильно  
10 различаются в случае разных каталитических систем. Число и распределение боковых цепей оказывают решающее влияние на кристаллизацию сополимеров этилена. В то время как текучие свойства и, следовательно, способность к обработке у таких сополимеров этилена зависят главным образом от их молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, механические свойства особенно сильно  
15 зависят от распределения коротких разветвленных цепей. Однако распределение коротких разветвленных цепей играет важную роль и в способах обработки полимеров, например экструзии пленки, при которой кристаллизация сополимеров этилена во время охлаждения пленочного экструдата является важным фактором, определяющим скорость формирования и качество экструдированной пленки. В связи с  
20 большим числом возможных комбинаций выбор правильной комбинации катализаторов для получения сбалансированной комбинации катализаторов и достижения сбалансированного соотношения механических свойств и возможностей для обработки является трудной задачей.

25 Введение добавок металлических компонентов, в том числе металлов конца переходного ряда, к катализаторам полимеризации олефинов на основе переходных металлов начала ряда для повышения их активности и стабильности было многократно описано (Herrmann, C.; Streck, R.; *Angew. Makromol. Chem.* 94 (1981), 91-  
30 104).

Был описан синтез разветвленных полимеров этилена без использования сомономеров в присутствии биметаллических катализаторов, один из которых ведет олигомеризацию части этилена, а другой осуществляет сополимеризацию образовавшихся олигомеров с этиленом (Bearch, David L.; Kissin Yury V.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1984), 22, 3027-42. Ostoja-Starzewski, K.A.; Witte, J.; Reichert, K.H., Vasiliou, G. в *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. Kaminsky, W.; Sinn, H. (editors); Springer-Verlag; Heidelberg; 1988; pp.349-360). В  
35 последней ссылке описано, например, использование никельсодержащего катализатора олигомеризации в комбинации с хромсодержащим катализатором полимеризации.  
40

В WO 99/46302 описана композиция катализаторов на основе (a) одного компонента - пиридин-бис-иминожелеза и (b) еще одного катализатора типа цирконоцена или циглеровского катализатора и ее использование для полимеризации  
45 этилена и олефинов.

Известные смеси сополимеров этилена оставляют желать лучшего с точки зрения сочетания хороших механических свойств и возможностей обработки и часто содержат слишком мало винильных концевых групп, которые служат средством для  
50 поперечного сшивания.

Целью настоящего изобретения является получение полиэтилена с хорошими механическими свойствами, большими возможностями для обработки и высокой долей винильных групп.

Было неожиданно обнаружено, что эта цель может быть достигнута с помощью особой композиции катализаторов, в присутствии которой получают полиэтилен с хорошими механическими свойствами, большими возможностями для обработки и высокой долей винильных групп.

5 Авторы получили полиэтилен, который содержит гомополимеры этилена и сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами при ширине молекулярно-массового распределения  $M_w/M_n$  от 6 до 100, плотности от 0,89 до 0,97 г/см<sup>3</sup>, средневесовой молекулярной массе  $M_w$  от 5000 г/моль до 700000 г/моль и числе разветвлений от 0,01 до 20 разветвлений/1000 атомов углерода и по меньшей мере 0,5 винильных групп/1000 атомов углерода, причем 5-50 мас.% полиэтилена с наиболее низкой молекулярной массой имеют степень разветвления меньше 10 разветвлений/1000 атомов углерода и 5-50 мас.% полиэтилена с наиболее высокой молекулярной массой имеют степень разветвления больше 2 разветвлений/1000 атомов углерода.

15 Авторы также получили полиэтилен, который содержит гомополимеры этилена и сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами при ширине молекулярно-массового распределения  $M_w/M_n$  от 6 до 100, плотности от 0,89 до 0,97 г/см<sup>3</sup>, средневесовой молекулярной массе  $M_w$  от 5000 г/моль до 700000 г/моль и числе разветвлений от 0,01 до 20 разветвлений/1000 атомов углерода и по меньшей мере 0,5 винильных групп/1000 атомов углерода, причем часть полиэтилена с молекулярной массой меньше 10000 г/моль имеет степень разветвления от 0 до 1,5 разветвлений боковых цепей - больше, чем  $CH_3/1000$  атомов углерода.

25 Авторы получили также смеси полимеров, в которых присутствует по меньшей мере один полиэтилен, полученный согласно настоящему изобретению, а также волокна, пленки и формованные изделия, в которых в качестве важного компонента присутствует полиэтилен настоящего изобретения.

30 Более того, авторы использовали полиэтилены настоящего изобретения для получения волокон, пленок и формованных изделий.

Авторы нашли также каталитическую систему для получения полиэтиленов настоящего изобретения, способ применения каталитической системы для полимеризации этилена или сополимеризации этилена с олефинами и способ получения полиэтилена настоящего изобретения полимеризацией этилена или сополимеризацией этилена с олефинами в присутствии каталитической системы.

35 Полиэтилен настоящего изобретения характеризуется шириной молекулярно-массового распределения  $M_w/M_n$  в интервале от 6 до 100, предпочтительно от 11 до 60 и особенно предпочтительно от 20 до 40. Плотность полиэтилена настоящего изобретения находится в интервале от 0,89 до 0,97 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от 0,92 до 0,965 г/см<sup>3</sup> и особенно предпочтительно в интервале от 0,941 до 0,96 г/см<sup>3</sup>. Средневесовая молекулярная масса  $M_w$  полиэтилена настоящего изобретения находится в интервале от 5000 г/моль до 700000 г/моль, предпочтительно от 30000 г/моль до 550000 г/моль и особенно предпочтительно от 70000 г/моль до 450000 г/моль.

Молекулярно-массовое распределение в полиэтилене настоящего изобретения может быть мономодальным, бимодальным или полимодальным. В заявке настоящего изобретения мономодальное молекулярно-массовое распределение означает, что молекулярно-массовое распределение имеет один максимум. Бимодальное молекулярно-массовое распределение означает для целей заявки настоящего изобретения, что молекулярно-массовое распределение имеет по меньшей

мере две точки перегиба на одной ветви, начинающейся от максимума.

Предпочтительно, чтобы молекулярно-массовое распределение было мономодальным или бимодальным, особенно бимодальным.

5 Полиэтилен настоящего изобретения содержит от 0,01 до 20 разветвлений/1000 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 15 разветвлений/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 3 до 10 разветвлений/1000 атомов углерода. Число разветвлений/1000 атомов углерода определяют методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР, как описано у James C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989), и относят к общему содержанию  $\text{CH}_3$  групп/1000 атомов углерода.

10 Полиэтилен настоящего изобретения содержит по меньшей мере 0,2 винильных групп/1000 атомов углерода, предпочтительно от 0,7 до 5 винильных групп/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 0,9 до 3 винильных групп/1000 атомов углерода. Содержание винильных групп/1000 атомов углерода определяют методом ИК-спектроскопии по ASTM D 6248-98. Для настоящих целей выражение «винильные группы» относится к группам  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; это выражение не охватывает винилиденные группы и внутренние олефиновые группы. Винильные группы обычно обусловлены реакцией обрыва цепи после внедрения этилена, а винилиденные концевые группы обычно образуются в результате реакции обрыва цепи после внедрения сополимера. Винилиденные и винильные группы можно затем функционализировать или поперечно сшить, причем винильные группы обычно более пригодны для таких последующих реакций. Поэтому полиэтилен настоящего изобретения особенно применим тогда, когда требуется последующая функционализация или поперечное сшивание, например, для приготовления труб или клеев. Предпочтительным является содержание по меньшей мере 0,2 винильных групп/1000 атомов углерода, предпочтительно от 0,5 до 10 винильных групп/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 0,7 до 5 винильных групп/1000 атомов углерода, присутствующих в количестве 20 мас.% в полиэтилене с наименьшими молекулярными массами. Предпочтительно, чтобы количество винильных групп/1000 атомов углерода, присутствующих в количестве 20 мас.% в полиэтилене с наименьшими молекулярными массами, было больше, чем количество винильных групп/1000 атомов углерода в полиэтилене (не фракционированном). Его можно определить путем фракционирования на различные фракции по Holtrup, как описано у W.Holtrup, Macromol. Chem. 178, 2335 (1977) и методом ИК-спектроскопии, а количество винильных групп определяют согласно ASTM D 6248-98. В качестве растворителей для фракционирования использовали ксилол и диэтиловый эфир этиленгликоля при  $130^\circ\text{C}$ . Использовали 5 г полиэтилена, который разделяли на 8 фракций.

45 Полиэтилен настоящего изобретения предпочтительно содержит по меньшей мере 0,05 винилиденных групп/1000 атомов углерода, в частности от 0,1 до 1 винилиденных групп/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 0,15 до 0,5 винилиденных групп/1000 атомов углерода. Определение проводят в соответствии с ASTM D 6248-98.

50 5-50 мас.% одного из видов полиэтилена настоящего изобретения, содержащего самые низкие молекулярные массы, предпочтительно 10-40 мас.% и особенно предпочтительно 15-30 мас.%, характеризуются степенью разветвления меньше 10 разветвлений/1000 атомов углерода. Эта степень разветвления в части полиэтилена, содержащего наиболее низкие молекулярные массы, предпочтительно составляет от 0,01 до 8 разветвлений/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 0,1

до 4 разветвлений/1000 атомов углерода. 5-50 мас.% полиэтилена настоящего изобретения, содержащего наибольшие молекулярные массы, предпочтительно 10-40 мас.% и особенно предпочтительно 15-30 мас.% имеют степень разветвления более 2 разветвлений/1000 атомов углерода. Эта степень разветвления в части полиэтилена, содержащего наибольшие молекулярные массы, предпочтительно составляет от 2 до 40 разветвлений/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 5 до 20 разветвлений/1000 атомов углерода. Долю полиэтилена с наиболее низкими или наиболее высокими молекулярными массами можно определить фракционированием в растворителе или без него, позже названным фракционированием по Holtrup, как описано у W.Holtrup, *Macromol. Chem.* 178, 2335 (1977), и методами ИК и ЯМР спектроскопии различных фракций. В качестве растворителей для фракционирования использовали ксилол и диэтиловый эфир этиленгликоля при 130°C. Использовали 5 г полиэтилена, который разделяли на 8 фракций. Степень разветвления в разных фракциях полимеров можно определить методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР, как описано у James C. Randall, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201-317 (1989). Степенью разветвления называют полное содержание групп  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода во фракциях с низкой и высокой молекулярной массой (включая концевые группы).

Полиэтилен настоящего изобретения предпочтительно имеет от 0,01 до 20 разветвлений боковых цепей более длинных, чем  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода, предпочтительно боковых цепей из  $\text{C}_2\text{-C}_6/1000$  атомов углерода и особенно предпочтительно от 2 до 8 разветвлений боковых цепей, более длинных, чем  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода, предпочтительно боковых цепей из  $\text{C}_2\text{-C}_6/1000$  атомов углерода. Разветвления боковых цепей, более длинных, чем  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода, определяют методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР, как описано у James C. Randall, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201-317 (1989), и относят к общему содержанию боковых цепей, более длинных, чем  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода (без концевых групп). Особенно предпочтительно иметь в полиэтилене, содержащем в качестве  $\alpha$ -олефинов 1-бутен, 1-гексен или 1-октен, от 0,01 до 20 этильных, бутильных или гексильных боковых разветвлений/1000 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 15 этильных, бутильных или гексильных боковых разветвлений/1000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 2 до 8 этильных, бутильных или гексильных боковых разветвлений/1000 атомов углерода. Это относится к содержанию этильных, бутильных или гексильных боковых цепей/1000 атомов углерода без концевых групп.

Часть полиэтилена настоящего изобретения с молекулярной массой менее 10000 г/моль, предпочтительно менее 20000, характеризуется степенью разветвления от 0 до 1,5 разветвлений боковых цепей, более крупных, чем  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода, предпочтительно боковых цепей из  $\text{C}_2\text{-C}_6/1000$  атомов углерода. Особенное предпочтение отдается части полиэтилена с молекулярной массой меньше 10000 г/моль, предпочтительно меньше 20000, которая характеризуется степенью разветвления от 0,1 до 0,9 разветвлений боковых цепей, более длинных, чем  $\text{CH}_3/1000$  атомов углерода, предпочтительно боковых цепей из  $\text{C}_2\text{-C}_6/1000$  атомов углерода. Предпочтительно, чтобы в полиэтилене настоящего изобретения с 1-бутеном, 1-гексеном или 1-октеном в качестве  $\alpha$ -олефинов часть его с молекулярной массой меньше 10000 г/моль, предпочтительно меньше 20000 имела степень разветвления от 0 до 1,5 этильных, бутильных или гексильных ветвей на боковых цепях/1000 атомов углерода. Особенное предпочтение отдается части полиэтилена с молекулярной массой меньше 10000 г/моль, предпочтительно меньше 20000, которая характеризуется

степенью разветвления от 0,1 до 0,9 этильных, бутильных или гексильных ветвей на боковых цепях/1000 атомов углерода. Это также можно определить описанным методом Holtrup/<sup>13</sup>C ЯМР (без концевых групп).

5 Более того, предпочтительно, чтобы по меньшей мере 70% разветвлений боковых цепей, более длинных, чем  $\text{CH}_3$ , в полиэтилене настоящего изобретения приходилось на 50 мас.% полиэтилена с наибольшими молекулярными массами. Это также можно определить описанным методом Holtrup/ЯМР <sup>13</sup>C.

10 Молекулярно-массовое распределение полиэтилена настоящего изобретения можно формально рассчитать из перекрывания двух мономодальных молекулярно-массовых распределений. Максимумы молекулярной массы низкомолекулярного компонента предпочтительно находятся в интервале от 3000 до 50000 г/моль, в частности от 5000 до 30000 г/моль. Максимумы молекулярной массы высокомолекулярного компонента  
15 предпочтительно находятся в интервале от 40000 до 500000 г/моль, в частности от 50000 до 200000 г/моль. Разность между отдельными пиками молекулярно-массового распределения для полиэтилена настоящего изобретения предпочтительно находится в интервале от 30000 до 400000 г/моль, особенно предпочтительно от 50000 до 200000 г/моль.

20 Предпочтительно, чтобы показатель HLMИ для полиэтилена настоящего изобретения находился в интервале от 0 до 200 г/10 мин, предпочтительно от 5 до 50 г/10 мин. Для целей настоящего изобретения выражение «HLMИ» означает «индекс высокого содержания расплава» и определяется при 190°C на загрузке 21,6 кг (190°C/21,6 кг) в соответствии с ISO 1133.

25 Полиэтилен настоящего изобретения имеет показатель смешиваемости, согласно ISO 13949, меньше 3, в частности от 0 до 2,5. Это значение получено для полиэтилена, взятого непосредственно из реактора, т.е. для порошка полиэтилена без предварительного плавления в экструдере. Этот порошок полиэтилена  
30 предпочтительно получать полимеризацией в одном реакторе.

Полиэтилен настоящего изобретения предпочтительно имеет степень разветвления длинных цепей  $\lambda$  (лямбда) от 0 до 2 длинных цепей/10000 атомов углерода и особенно предпочтительно от 0,1 до 1,5 длинных цепей/10000 атомов углерода. Степень  
35 разветвления длинных цепей  $\lambda$  (лямбда) можно определить по светорассеянию, как описано, например, в ACS Series 521, 1993, Chromatography of Polymers, Ed. Theodore Provder; Simon Pang and Alfred Rudin: Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch Frequency in Polyethylenes, p. 254-269.

40 Полиэтилен настоящего изобретения предпочтительно имеет показатель CDBI меньше 50%, в частности от 10 до 45%. Метод определения CDBI описан, например, в WO 93/03093. Метод TREF описан, например, у Wild, Advances in Polymer Science, 98, p.1-47, 57 p.153, 1992. Показатель CDBI определяют как массовый процент сополимера, содержащего сомономер в количестве  $\pm 25\%$  от среднего общего мольного содержания сомономера.

45 Устойчивость полиэтилена данного изобретения к растрескиванию под нагрузкой предпочтительно составляет 50 час, более предпочтительно по меньшей мере 160 час. Устойчивость к растрескиванию под нагрузкой определяют при 50°C на круглых образцах в форме диска (диаметр: 38 мм, толщина (высота): 1 мм, с насечкой  
50 длиной 20 мм и глубиной 0,2 мм), которые погружены в 5% раствор лютензола под давлением 3 бар. Измеряют время появления трещин напряжения (выраженное в час).

В качестве  $\alpha$ -олефинов, т.е. возможных сомономеров, которые могут присутствовать по отдельности или в смеси друг с другом наряду с этиленом в

сополимере с этиленом как части полиэтилена настоящего изобретения, можно использовать все  $\alpha$ -олефины с 3-12 атомами углерода, например пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен и 1-децен. Сопolíмеры этилена предпочтительно содержат  $\alpha$ -олефины с 4-8 атомами углерода, например 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен или 1-октен в форме сополимера как единичные сомономеры. Особенно предпочтительными являются  $\alpha$ -олефины, выбранные из группы, состоящей из 1-бутена, 1-гексена и 1-октена.

Полиэтилен настоящего изобретения может также состоять из смеси полимеров. Таким образом, например, можно смешать друг с другом два или три различных сополимера этилена, которые могут отличаться плотностью и/или молекулярно-массовым распределением и/или распределением разветвлений коротких цепей.

Подходящие смеси полимеров содержат (P1) от 20 до 99 мас.% одного или более видов полиэтилена согласно данному изобретению и (P2) от 1 до 80 мас.% полимера, который отличается от (P1), причем мас.% относятся к общей массе смеси полимеров.

Особенно часто применяют смеси полимеров, содержащие

(E) от 30 до 95 мас.% одного из видов полиэтилена согласно данному изобретению, особенно предпочтительно от 50 до 85 мас.% и

(F) от 5 до 70 мас.% полиолефина, который отличается от (P1), особенно предпочтительно от 15 до 50 мас.%, причем мас.% относятся к общей массе смеси полимеров.

Тип других компонентов полимеров (P2) в смеси зависит от характера дальнейшего использования смеси. Смесь можно получить, например, смешением одного или более дополнительных LLDPEs, или HDPEs, или LDPEs, или PPs, или полиамидов, или полиэфиров. Смесь полимеров можно также получить одновременной полимеризацией в присутствии каталитической системы, которая активна в полимеризации олефинов. Катализаторы, пригодные для приготовления полимеров для смешивания или для проведения одновременной полимеризации, представляют собой, в частности, классические катализаторы Циглера-Натта на основе титана, классические катализаторы фирмы Филлипс на основе оксидов хрома, металлоцены, в частности комплексы металлов 3-6 групп Периодической таблицы элементов, содержащие одну, две или три циклопентадиенильных, инденильных и/или флуоренильных систем, комплексы с напряженной геометрией (см., например, EP A 0416815 или EP A 0420436), бис-иминные комплексы никеля и палладия (их приготовление см. WO 9803559 A1) или пиридин-бис-иминные соединения железа и кобальта (приготовление см. WO 9827124 A1). Катализаторы полимеризации можно наносить на одну и ту же подложку или на разные подложки.

Смеси полиэтиленов данного изобретения могут также содержать два или три других полимера или олефиновых сополимера. Это могут быть, например, LDPEs (их смеси описаны, например, в DE-A1-19745047) или гомополимеры полиэтилена (их смеси описаны, например, в EP-B-100843) или LLDPEs (как описано, например, в EP-B-728160 или WO-A-90/03414) или смеси LLDPE/LDPE (WO 95/27005 или EP-B1-662989).

Сопolíмеры этилена и смеси полимеров могут также содержать известные *per se* присадки и/или добавки, например стабилизаторы для технологической переработки, стабилизаторы, обеспечивающие устойчивость к действию света и нагревания, обычные добавки типа смазок, антиоксидантов, антиадгезивов и антистатиков, а также соответствующие красители. Специалистам известны типы и количества этих добавок.

Далее было установлено, что возможности обработки полиэтиленов данного

изобретения можно расширить путем введения малых количеств фторсодержащих эластомеров или термопластичных полиэфиров. Такие фторсодержащие эластомеры известны как технологические добавки и выпускаются промышленностью, например, под торговой маркой Viton® и Dynamar® (см. также, например, US-A-3125547). Их предпочтительно добавлять в количествах от 10 до 1000 м.д., особенно предпочтительно от 20 до 200 м.д. в расчете на общую массу смеси полимеров, полученных согласно данному изобретению.

Полиэтилены данного изобретения можно также модифицировать путем закрепления, поперечного сшивания, гидрирования, функционализации или других реакций функционализации, известных специалистам.

Смеси полимеров можно получать путем смешения всеми известными способами. Это можно сделать, например, введением порошковых компонентов в аппарат для гранулирования, например, в двухшнековый смеситель (ZSK), смеситель Farrel или смеситель Kobe. Гранулированную смесь можно также обрабатывать непосредственно в аппарате для получения пленки.

Различные виды полиэтилена и смеси полимеров данного изобретения вполне пригодны, например, для изготовления пленок в высокопроизводительных аппаратах для получения пленок экструзией с раздувом и отливкой из раствора. Пленки из смесей полимеров обладают очень хорошими механическими свойствами, высокой ударопрочностью и высокой прочностью на растяжение в сочетании с очень хорошими оптическими свойствами, в частности прозрачностью и гляцем. В частности, они пригодны для упаковки, например, в качестве термосклеивающихся пленок как для крупных мешков, так и для пищевой тары. Кроме того, пленки слабо склеиваются и поэтому могут использоваться в машинах вместе с малыми добавками типа смазок или антиадгезивов.

Благодаря хорошим механическим свойствам различные виды полиэтилена данного изобретения пригодны для получения волокон и формованных изделий, в частности труб и сшиваемых труб. Они также пригодны для формования под давлением, центробежного литья и литья под давлением. Они также пригодны в качестве компонентов для компаундирования, склеивающих средств и присадок к полипропилену, в частности в компаундированных материалах на основе полипропилена, обладающих высокой ударной вязкостью.

Волокна, пленки и формовки, в которых в качестве важного компонента присутствует полиэтилен настоящего изобретения, содержат его в количестве от 50 до 100 мас.%, предпочтительно от 60 до 90 мас.% в расчете на весь полимер, используемый для их производства. В частности, сюда же относятся пленки и формовки, в которых один из слоев содержит от 50 до 100 мас.% полиэтилена настоящего изобретения.

Предпочтение отдается волокнам, содержащим полиэтилен настоящего изобретения с плотностью в интервале 0,94-0,96 г/см<sup>3</sup>. Эти волокна предпочтительно имеют M<sub>I5</sub> порядка 0,5-5 г/10 см. Предпочтительны формовки, содержащие полиэтилен настоящего изобретения с плотностью в интервале от 0,93 до 0,965 г/см<sup>3</sup>. Эти формовки предпочтительно имеют M<sub>I5</sub> порядка 5 г/10 см. Среди таких формовок особое предпочтение отдано трубам, большим полым изделиям с объемом более 10 л и бутылкам. Особенно предпочтительны трубы из полиэтилена настоящего изобретения с плотностью в интервале от 0,93 до 0,955 г/см<sup>3</sup>. Эти трубы предпочтительно имеют M<sub>I5</sub> порядка 0-1 г/10 см. Особенно предпочтительны большие полые тела из полиэтилена настоящего изобретения с плотностью в интервале от 0,94

до 0,955 г/см<sup>3</sup>. Такие большие полые изделия предпочтительно имеют МI<sub>5</sub> порядка 0-1 г/10 см. Особенно предпочтительны бутылки из полиэтилена настоящего изобретения с плотностью в интервале от 0,945 до 0,955 г/см<sup>3</sup>. Эти бутылки предпочтительно имеют МI<sub>5</sub> порядка 0,5-5 г/10 см. Особенно предпочтительны изделия, полученные формованием под давлением полиэтилена настоящего изобретения с плотностью в интервале от 0,95 до 0,965 г/см<sup>3</sup>. Эти изделия предпочтительно имеют МI<sub>5</sub> порядка 2-60 г/10 см.

Полиэтилен данного изобретения получают в присутствии каталитической системы данного изобретения и, в частности, ее предпочтительных вариантов.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает композицию катализатора, содержащую по меньшей мере два разных катализатора полимеризации, из которых А) представляет собой по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе моноциклопентадиенильного комплекса металла из 4-6 групп Периодической таблицы элементов, в котором циклопентадиенильная система замещена незаряженным донором (А1), или гафноцена (А2) и В) представляет по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе железа с тридентатным лигандом, содержащим по меньшей мере два орто, орто-дизамещенных арильных радикала (В).

Кроме того, изобретение предлагает способ полимеризации олефинов в присутствии каталитической композиции данного изобретения.

Для цели настоящего изобретения незаряженный донор представляет собой незаряженную функциональную группу, содержащую элемент 15 или 16 группы Периодической таблицы.

Гафноцены в составе катализатора представляют собой, например, циклопентадиенильные комплексы. Циклопентадиенильные комплексы могут быть, например, мостиковыми или немостиковыми бис-циклопентадиенильными комплексами, как описано, например, в EP 129368, EP 561479, EP 545304 и EP 576970, моноциклопентадиенильными комплексами, такими как мостиковые аминокциклопентадиенильными комплексы, описанные, например, в EP 416815, полядерными циклопентадиенильными комплексами, как описано в EP 632063, тетрагидропенталенами с пи-лигандными заместителями, как описано в EP 659758, или тетрагидроинденами с пи-лигандными заместителями, как описано в EP 661300.

Предпочтение отдается моноциклопентадиенильным комплексам (А1), содержащим следующие структурные элементы общей формулы Cr-Y<sub>m</sub>M<sup>A</sup> (I), в которой переменные означают:

Cr означает циклопентадиенильную систему,

Y означает заместитель, который связан с Cr и содержит по меньшей мере один незаряженный донор, содержащий по меньшей мере один атом из 15 или 16 групп Периодической таблицы,

M<sup>A</sup> означает титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден или вольфрам, в частности хром, и m равен 1, 2 или 3.

Подходящие моноциклопентадиенильные комплексы (А1) содержат структурный элемент общей формулы Cr-Y<sub>m</sub>M<sup>A</sup> (I), в которой переменные определены выше.

Другие лиганды могут быть связаны с атомом металла M<sup>A</sup>. Число других лигандов зависит, например, от степени окисления атома металла. Эти лиганды не относятся к циклопентадиенильным системам. Подходящие лиганды включают моноанионные и дианионные лиганды, как было описано, например, для X. Кроме того, с центральным

атомом М также могут быть связаны льюисовские основания, такие как амины, простые эфиры, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, сульфиды или фосфины. Моноциклопентадиенильные комплексы могут быть мономерными, димерными или олигомерными. Предпочтительны мономерные моноциклопентадиенильные комплексы.

$M^A$  представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена или вольфрама. Степени окисления переходных металлов  $M^A$  в каталитически активных комплексах обычно известны специалистам. Хром, молибден и вольфрам с высокой вероятностью имеют степень окисления +3, цирконий и гафний степень окисления +4 и титан степень окисления +3 или +4. Однако можно использовать комплексы, в которых степень окисления атома металла не совпадает со степенью окисления в активном катализаторе. Такие комплексы можно затем соответственно восстанавливать или окислять с помощью подходящих активаторов. Предпочтительно, чтобы  $M^A$  являлся титаном в степени окисления 3, а также ванадием, хромом, молибденом или вольфрамом. Особенное предпочтение отдается хрому в степенях окисления 2, 3 и 4 и особенно 3.

$m$  может быть равен 1, 2 или 3, т.е. 1, 2 или 3 донорные группы могут быть связаны с Ср, которые в случае 2 или 3 групп Y могут быть идентичными или различными. Предпочтительной является одна донорная группа Y, связанная с Ср ( $m=1$ ).

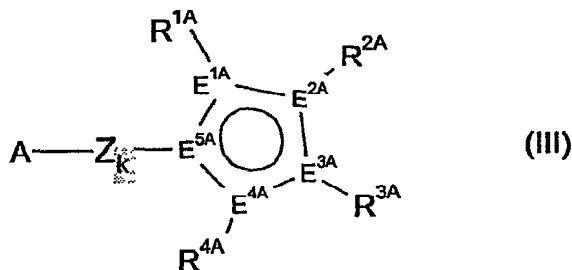
Незаряженный донор Y представляет собой незаряженную функциональную группу, содержащую элемент 15 или 16 группы Периодической таблицы, например амин, имин, карбоксамид, сложный эфир карбоновой кислоты, кетон (оксо), простой эфир, тиокетон, фосфин, фосфит, фосфиноксид, сульфонил, сульфонамид или незамещенные, замещенные или конденсированные, частично ненасыщенные гетероциклические или гетероароматические циклические системы. Донор Y может быть связан с переходным металлом  $M^A$  межмолекулярно или внутримолекулярно или может быть не связан с ним. Предпочтительно, чтобы донор Y был связан внутримолекулярно с центральным атомом  $M^A$ . Особенно предпочтительными являются моноциклопентадиенильные комплексы, содержащие структурный элемент общей формулы Ср-Y- $M^A$ .

Ср является циклопентадиенильной системой, которая может быть замещена любым способом и/или конденсирована с одним или более ароматическим, алифатическим, гетероциклическим или гетероароматическим циклами с 1, 2 или 3 заместителями, предпочтительно с 1 заместителем, которые образованы группой Y, и/или 1, 2 или 3 заместителями, предпочтительно 1 заместителем, замещенным группой Y и/или ароматическими, алифатическими, гетероциклическими или гетероароматическими конденсированными циклами, содержащими 1, 2 или 3 заместителя, предпочтительно 1 заместитель. Циклопентадиенильный остов сам по себе представляет собой цикл  $C_5$  с 6  $\pi$ -электронами, в котором один из атомов углерода может быть также замещен азотом или фосфором, предпочтительно фосфором. Предпочтение отдается системам на основе цикла  $C_5$ , не замещенного гетероатомом. Этот циклопентадиенильный остов может, например, быть конденсирован с гетероароматическим циклом, содержащим по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, или с ароматическим циклом. В этом контексте «конденсированный» означает, что гетероцикл и циклопентадиенильный остов имеют два общих атома, предпочтительно два атома углерода.

Циклопентадиенильная система связана с  $M^A$ .

Особенно удовлетворяют всем требованиям моноциклопентадиенильные комплексы (A1), в которых группа Y образована группой  $-Z_k-A-$ , и вместе с циклопентадиенильной системой Cp и  $M^A$  они образуют моноциклопентадиенильный комплекс, содержащий структурный элемент общей формулы  $Cp-Z_k-A-M^A$  (II), в которой переменные имеют следующие значения:

CD- $Z_k-A$  представляет собой



где переменные имеют следующие значения:

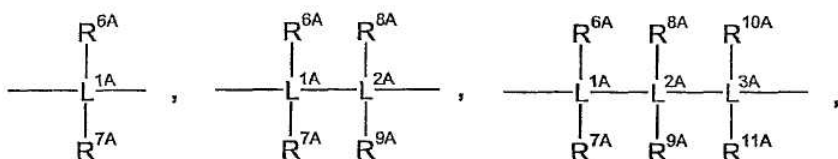
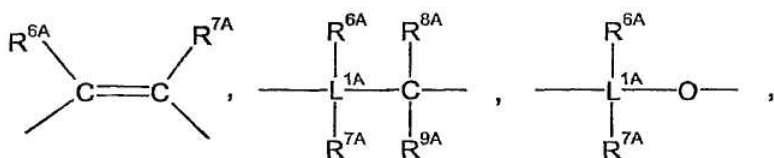
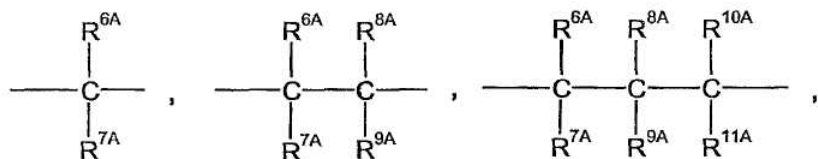
$E^{1A}-E^{5A}$ , каждый, представляют собой углерод или от  $E^{1A}$  до  $E^{5A}$  не более одного фосфора,

$R^{1A}-R^{4A}$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале,  $NR^{5A}_2$ ,  $N(SiR^{5A}_3)_2$ ,  $OR^{5A}$ ,

$OSiR^{5A}_3$ ,  $SiR^{5A}_3$ ,  $BR^{5A}_2$ , в которых органические радикалы  $R^{1A}-R^{4A}$  могут быть также замещены галогенами и два вицинальных радикала  $R^{1A}-R^{4A}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- и семичленных цикла, и/или два вицинальных радикала  $R^{1A}-R^{4A}$  связаны с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

радикалы  $R^{5A}$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой водород,  $C_1-C_{20}$ -алкил,  $C_2-C_{20}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части и два геминальных радикала  $R^{5A}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

Z представляет собой двухвалентный мостик между A и Cp, который выбирают из следующих групп



$-\text{BR}^{6\text{A}}, -\text{BNR}^{6\text{A}}\text{R}^{7\text{A}}, -\text{AIR}^{6\text{A}}, -\text{Sn}, -\text{O}, -\text{S}, -\text{SO}, -\text{SO}_2, -\text{NR}^{6\text{A}}, -\text{CO}, -\text{PR}^{6\text{A}}$  или  $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{6\text{A}},$

где

5  $\text{L}^{1\text{A}}-\text{L}^{3\text{A}},$  каждый, независимо друг от друга представляют собой кремний или германий,

$\text{R}^{6\text{A}}-\text{R}^{11\text{A}},$  каждый, независимо друг от друга представляют собой водород,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -алкил,  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -алкенил,  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части или  $\text{SiR}^{12\text{A}}_3,$  где органические радикалы  $\text{R}^{6\text{A}}-\text{R}^{11\text{A}}$  могут быть также замещены галогенами и два геминальных или вицинальных радикала  $\text{R}^{6\text{A}}-\text{R}^{11\text{A}}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла и

15 радикалы  $\text{R}^{12\text{A}},$  каждый, независимо друг от друга представляют собой водород,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -алкил,  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -алкенил,  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -арил или алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -алкоксил или  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -арилоксил и два радикала  $\text{R}^{12\text{A}}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла, и

20 А представляет собой незаряженную донорную группу, содержащую один или более атомов 15 и/или 16 групп Периодической таблицы элементов, предпочтительно незамещенную, замещенную или конденсированную гетероароматическую циклическую систему,

25  $\text{M}^{\text{A}}$  представляет собой металл, который выбирают из группы, состоящей из титана в степени окисления 3, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама, в частности хрома, и  $k$  равен 0 или 1.

30 В предпочтительных циклопентадиенильных системах  $\text{Cp}$  все группы от  $\text{E}^{1\text{A}}$  до  $\text{E}^{5\text{A}}$  являются атомами углерода.

Полимеризация в присутствии комплексов металлов зависит от заместителей  $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{4\text{A}}.$  Число и тип заместителей могут повлиять на доступность атома металла  $\text{M}$  для полимеризуемых олефинов. Таким образом, можно варьировать активность и селективность катализатора по отношению к разным мономерам, особенно объемным мономерам. Поскольку заместители также могут влиять на скорость реакции обрыва цепи в растущей полимерной цепи, молекулярная масса образующихся полимеров также может изменяться. Поэтому для достижения желаемых результатов и получения нужной каталитической системы можно варьировать химическую структуру заместителей от  $\text{R}^{1\text{A}}$  до  $\text{R}^{4\text{A}}$  в широких пределах. Возможными органическими  $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{4\text{A}}$  заместителями являются, например: водород,  $\text{C}_1-\text{C}_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, изобутил, трет-бутил, *n*-пентил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, *n*-нонил, *n*-децил или *n*-додецил, 5-7-членные циклоалкилы, которые могут в свою очередь содержать в качестве заместителя  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -алкильную группу и/или  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $\text{C}_2-\text{C}_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $\text{C}_6-\text{C}_{22}$ -арил, который может быть замещен другими алкильными

группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антранилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом или арилалкилом, который может быть замещен другими алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем два радикала от  $R^{1A}$  до  $R^{4A}$  могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членных циклов и/или вицинальные радикалы  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы  $R^{1A}$ - $R^{4A}$ , которые могут быть замещены атомами галогенов, например фтора, хлора или брома. Более того,  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут представлять собой амино-группы  $NR^{5A}_2$  или  $N(SiR^{5A}_3)_2$ , алкоксил или арилоксил  $OR^{5A}$ , например диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метокси-, этокси- или изопропокси-группы. Радикалы  $R^{5A}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{5A}_3$  могут быть теми же самыми углеродсодержащими органическими радикалами, которые описаны выше для  $R^{1A}$ - $R^{4A}$ , причем два радикала  $R^{5A}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Эти радикалы  $SiR^{5A}_3$  могут также присоединяться к циклопентаденильному остову через атом кислорода или азота, например, триметилсилилоксил, триэтилсилилоксил, бутилдиметилсилилоксил, трибутилсилилоксил или три-трет-бутилсилилоксил. Предпочтительными радикалами  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  являются водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, орто-диалкил- или -дихлорзамещенные фенилы, триалкил- или трихлорзамещенные фенилы, нафтил, дифенил и антранил. Возможными кремнийорганическими заместителями являются, в частности, триалкилсилильные группы с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале, в частности триметилсилильные группы.

Два вицинальных радикала  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  вместе с содержащими их группами  $E^{1A}$ - $E^{5A}$  могут образовать гетероцикл, предпочтительно гетероароматический цикл, содержащий по меньшей мере один атом из группы, состоящей из азота, фосфора, кислорода и серы, особенно предпочтительно азота и/или серы, причем  $E^{1A}$ - $E^{5A}$  в гетероцикле и в гетероароматическом цикле предпочтительно являются атомами углерода. Предпочтительными являются гетероциклы и гетероароматические циклы с 5-6 атомами в цикле. Примерами 5-членных гетероциклов, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или серы или кислорода в цикле кроме атомов углерода, являются 1,2-дигидрофуран, фуран, тиофен, пиррол, изоксазол, 3-изотиазол, пиразол, оксазол, тиазол, имидазол, 1,2,4-оксадиазол, 1,2,5-оксадиазол, 1,3,4-оксадиазол, 1,2,3-триазол и 1,2,4-триазол. Примерами 6-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или фосфора, являются пиридин, фосфабензол, пиридазин, пиримидин, пиразин, 1,3,5-триазин, 1,2,4-триазин или 1,2,3-триазин. 5-членные и 6-членные гетероциклы могут быть также замещены  $C_1$ - $C_{10}$ -алкилом,  $C_6$ - $C_{10}$ -арилом, алкиларилом с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-10 атомами углерода в арильной части, триалкилсилилом или атомами галогена, например фтора, хлора или брома, диалкиламидом, алкиларилаимдом, диариламидом, алкоксилом или арилоксилом или конденсированы с одним или более ароматическими или гетероароматическими соединениями.

Примерами 5-членных гетероарильных групп, конденсированных с бензольным циклом, являются индол, индазол, бензофуран, бензотиофен, бензотиазол, бензоксазол и бензимидазол. Примерами 6-членных гетероарильных групп, конденсированных с бензольным циклом, являются хроман, бензпиран, хинолин, изохинолин, циннолин, фталазин, хиназолин, хиноксалин, 1,10-фенантролин и хинолизин. Наименование гетероциклов и нумерация атомов взяты из Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1st edition, VEB, Weinheim 1979. Гетероциклы/гетероароматические соединения предпочтительно конденсируют с циклопентадиенильным остовом по двойной связи гетероцикла/гетероароматического соединения. Гетероциклы/гетероароматические соединения с одним гетероатомом предпочтительно конденсированы в 2,3- или b-положениях.

Циклопентадиенильные системы Ср, конденсированные с гетероциклами, включают, например, тиапентален, 2-метилтиапентален, 2-этилтиапентален, 2-изопропилтиапентален, 2-н-бутилтиапентален, 2-трет-бутилтиапентален, 2-триметилсилилтиапентален, 2-фенилтиапентален, 2-нафтилтиапентален, 3-метилтиопентален, 4-фенил-2,6-диметил-1-тиопентален, 4-фенил-2,6-диэтил-1-тиопентален, 4-фенил-2,6-диизопропил-1-тилпентален, 4-фенил-2,6-ди-н-бутил-1-тиопентален, 4-фенил-2,6-дитриметилсилил-1-тиопентален, азапентален, 2-метилазапентален, 2-этилазапентален, 2-изопропилазапентален, 2-н-бутилазапентален, 2-триметилсилилазапентален, 2-фенилазапентален, 2-нафтилазапентален, 1-фенил-2,5-диметил-1-азапентален, 1-фенил-2,5-диэтил-1-азапентален, 1-фенил-2,5-ди-н-бутил-1-азапентален, 1-фенил-2,5-ди-трет-бутил-1-азапентален, 1-фенил-2,5-ди-триметилсилил-1-азапентален, 1-трет-бутил-2,5-диметил-1-азапентален, оксапенталин, фосфапентален, 1-фенил-2,5-диметил-1-фосфапентален, 1-фенил-2,5-диэтил-1-фосфапентален, 1-фенил-2,5-ди-н-бутил-1-фосфапентален, 1-фенил-2,5-ди-трет-бутил-1-фосфапентален, 1-фенил-2,5-ди-триметилсилил-1-фосфапентален, 1-метил-2,5-диметил-1-фосфапентален, 1-трет-бутил-2,5-диметил-1-фосфапентален, 7-циклопента-[1,2]тиофен[3,4]циклопентадиен или 7-циклопента[1,2]пиррол[3,4]циклопентадиен.

В других предпочтительных циклопентадиенильных Ср системах четыре радикала  $R^{1A}$ - $R^{4A}$ , т.е. две пары вицинальных радикалов, образуют два гетероцикла, в частности гетероароматические соединения. Гетероциклические системы являются такими же, как описанные выше.

Циклопентадиенильные Ср системы, содержащие два конденсированных гетероцикла, включают, например, 7-циклопентадитиофен, 7-циклопентадипиррол или 7-циклопентадифосфол.

Синтез таких циклопентадиенильных систем, содержащих конденсированный гетероцикл, описан, например, в указанном выше WO 98/22486. Другие синтезы этих циклопентадиенильных систем описаны в "Metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation", Springer Verlag 1999, Ewen et al., p.150.

Особенно предпочтительными заместителями  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  являются описанные выше углеродсодержащие органические заместители и углеродсодержащие органические заместители, которые образуют циклические конденсированные системы, т.е. вместе с циклопентадиенильным остовом  $E^{1A}$ - $E^{5A}$ , предпочтительно с остовом  $C_5$ , образуют, например, незамещенный или замещенный инденил, бензинденил, фенантренил, флуоренил или тетрагидроинденил и также, в частности, их предпочтительные варианты.

Примерами таких циклопентадиенильных систем (без группы -Z-A-, которая

предпочтительно локализована в 1 позиции) являются 3-метилциклопентадиенил, 3-этилциклопентадиенил, 3-изопропилциклопентадиенил, 3-трет-бутилциклопентадиенил, диалкилалкилциклопентадиенил, например тетрагидроинденил, 2,4-диметилциклопентадиенил или 3-метил-5-трет-бутилциклопентадиенил, триалкилциклопентадиенил, например 2,3,5-триметилциклопентадиенил или тетраалкилциклопентадиенил, например 2,3,4,5-тетраметилциклопентадиенил, и также инденил, 2-метиленденил, 2-этиленденил, 2-изопропиленденил, 3-метиленденил, бензинденил и 2-метилбензинденил.

Конденсированная циклическая система может содержать  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $NR^{5A}_2$ ,  $N(SiR^{5A}_3)_2$ ,  $OR^{5A}$ ,  $OSiR^{5A}_3$  или  $SiR^{5A}_3$ , например 4-метиленденил, 4-этиленденил, 4-изопропиленденил, 5-метиленденил, 4-фениленденил, 5-метил-4-фениленденил, 2-метил-4-фениленденил или 4-нафтиленденил.

В особенно предпочтительном варианте один из заместителей  $R^{1A}$ - $R^{4A}$ , предпочтительно  $R^{2A}$ , представляет собой  $C_6$ - $C_{22}$ -арил или алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, предпочтительно  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, например фенил, нафтил, дифенил, антраценил или фенантренил, причем арил может быть замещен N-, P-, O- или S-содержащими заместителями,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкилом,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенилом, галогенами или галогеналкилами или галогенарилами с 1-10 атомами углерода, например о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом, о-, м-, п-диметиламинофенилом, о-, м-, п-метоксифенилом, о-, м-, п-фторфенилом, о-, м-, п-хлорфенилом, о-, м-, п-трифторметилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-дифторфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-дихлорфенилом или 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-ди(трифторметил)фенилом. Заместители, содержащие N, P, O или S,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил, галогены или галогеналкилы или галогенарилы с 1-10 атомами углерода в арильном радикале, предпочтительно находятся в пара-положении по отношению к связи с циклопентадиенильным циклом. Арильный заместитель может находиться в вицинальном положении относительно заместителя -Z-A или два заместителя расположены относительно друг друга в 1,3 положениях циклопентадиенильного цикла.

Как и в случае металлоценов, моноциклопентадиенильные комплексы (A1) могут быть хиральными. При этом один из заместителей  $R^{iA}$ - $R^{4A}$  циклопентадиенильного остова может иметь один или больше хиральных центров или сама циклопентадиенильная система Cr может быть энантиотропной, так что хиральность индуцируется только тогда, когда образуется связь с переходным металлом M (о формализме, относящемся к циклопентадиенильным соединениям, см. у R.Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

Мостик Z между циклопентадиенильной системой Cr и незаряженным донором A представляет собой двухвалентный органический мостик ( $k=1$ ), который предпочтительно состоит из углерод-, и/или кремний-, и/или борсодержащих компонентов. На активность катализатора может влиять изменение длины мостика между циклопентадиенильной системой и A. Группа Z предпочтительно связана с циклопентадиенильным остовом по соседству с конденсированным гетероциклом или конденсированной ароматической группой. Таким образом, если гетероцикл или ароматическая группа конденсированы в положениях 2,3 циклопентадиенильного

остова, тогда Z предпочтительно должен быть локализован в положениях 1 или 4 циклопентаденильного остова.

5 Возможные углеродсодержащие органические заместители  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  при связи Z включают, например, следующие: водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7-членный циклоалкил, который в свою очередь содержит в качестве заместителя  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, 10 циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктаденил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, который может быть замещен 15 алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антраилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфен-1-илом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфен-1-илом или арилалкилом, который может быть еще замещен алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- 20 или 2-этилфенилом, причем два радикала от  $R^{6A}$  до  $R^{11A}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например циклогексана, и органические радикалы  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  могут также быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома, например пентафторфенил или бис-3,5-трифторметилфен-1-ил, и 25 алкилом или арилом.

Радикалы  $R^{12A}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{12A}_3$  могут быть такими же радикалами, как указано выше для  $R^{6A}$ - $R^{11A}$ , причем два радикала  $R^{12A}$  могут 30 соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Предпочтительными радикалами  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  являются водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, орто-диалкил- или -дихлорзамещенные фенилы, триалкил- или 35 трихлорзамещенные фенилы, нафтил, дифенил и антраил.

Особенно предпочтительными заместителями  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  являются водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н- 40 октил, н-нонил, н-децил или н-додецил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, который может быть замещен другими алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антраилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил-1-ом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил-1-ом, или арилалкил, который может быть замещен другими алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п- 45 метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем два радикала от  $R^{6A}$  до  $R^{11A}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например циклогексана, и органические радикалы  $R^{6A}$ - $R^{2B}$  могут быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома, особенно фтора, например пентафторфенил или бис-3,5- 50 трифторметилфен-1-ил, и алкилом или арилом. Особенно предпочтительны метил, этил, 1-пропил, 2-изопропил, 1-бутил, 2-трет-бутил, фенил и пентафторфенил.

Z предпочтительно является группой  $-CR^{6A}R^{7A}-$ ,  $-SiR^{6A}R^{7A}-$ , в частности  $-Si(CH_3)_2-$ ,

-CR<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>CR<sup>8A</sup>R<sup>9A</sup>-, -SiR<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>CR<sup>8A</sup>R<sup>9A</sup>- или замещенным или незамещенным 1,2-фениленом и в частности -CR<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>-. Предпочтительные варианты описанных выше заместителей R<sup>6A</sup>-R<sup>11A</sup> являются такими же предпочтительными вариантами и в этом случае. Предпочтение отдается -CR<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>-, в том числе -CHR<sup>6A</sup>-, -CH<sub>2</sub>- или -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-группе. Группа -SiR<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>- в -L<sup>1A</sup>R<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>CR<sup>8A</sup>R<sup>9A</sup>- может быть связана с циклопентадиенильной системой или с А. Эта группа -SiR<sup>6A</sup>R<sup>7A</sup>- или ее предпочтительный вариант предпочтительно связана с Ср.

к равен 0 или 1; в частности к равен 1 или может быть также равен 0, когда А является незамещенной, замещенной или конденсированной гетероциклической системой. Предпочтительным является к, равный 1.

А является незаряженным донором, содержащим атом 15 или 16 групп Периодической таблицы, предпочтительно одним или более атомом, выбранным из группы, состоящей из кислорода, серы, азота или фосфора, предпочтительно азота и фосфора. Донорная функция в А может быть связана межмолекулярно или внутримолекулярно с металлом М<sup>А</sup>. Донор в А предпочтительно связан с М внутримолекулярно. Возможными донорами являются незаряженные функциональные группы, содержащие элемент 15 или 16 групп Периодической таблицы, например амин, имин, карбоксамид, сложный эфир карбоновой кислоты, кетон (оксо), простой эфир, тиокетон, фосфин, фосфит, фосфиноксид, сульфонил, сульфонамид или незамещенные, замещенные или конденсированные гетероциклические системы. Можно присоединить А к циклопентадиенильному радикалу и Z синтетическим путем, например способом, аналогичным описанному в WO 00/35928.

А предпочтительно является группой, выбранной из -OR<sup>13A</sup>-, -SR<sup>13A</sup>-, -NR<sup>13A</sup>R<sup>14A</sup>-, -PR<sup>13A</sup>R<sup>14A</sup>-, -C=NR<sup>13A</sup>- и незамещенных, замещенных или конденсированных гетероароматических систем, в частности -NR<sup>13A</sup>R<sup>14A</sup>-, -C=NR<sup>13A</sup>- и незамещенных, замещенных или конденсированных гетероароматических систем.

R<sup>13A</sup> и R<sup>14A</sup>, каждый, независимо друг от друга представляют собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7-членные циклоалкилы, которые могут в свою очередь содержать в качестве заместителя C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, который может быть замещен другими алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антранилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфен-1-илом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфен-1-илом, арилалкилом, который может содержать 1-10 атомов углерода в алкильной части и 6-20 атомов углерода в арильной части и может быть замещен другими алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом или SiR<sup>15A</sup><sub>3</sub>, причем органические радикалы R<sup>13A</sup>-R<sup>14A</sup> могут быть также замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома, или азотсодержащими группами и, кроме того, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкилом, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенилом, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-

арилом, алкиларилом с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части или  $\text{SiR}^{15\text{A}}_3$  группами и два вицинальных радикала  $\text{R}^{13\text{A}}$ - $\text{R}^{14\text{A}}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла и  
 5 радикалы  $\text{R}^{15\text{A}}$  могут также соединяться с образованием пяти- и шестичленного цикла.

$\text{NR}^{13\text{A}}\text{R}^{14\text{A}}$  представляет собой амидный заместитель. Предпочтительно это вторичный амид, например диметиламид, N-этилметиламид, диэтиламид, N-метилпропиламид, N-метилизопропиламид, N-этилизопропиламид, дипропиламид, диизопропиламид, N-метилбутиламид, N-этилбутиламид, N-метил-трет-бутиламид, N-трет-бутилизопропиламид, дибутиламид, ди-втор-бутиламид, диизобутиламид, трет-амил-трет-бутиламид, дипентиламид, N-метилгексиламид, дигексиламид, трет-амил-трет-октиламид, диоктиламид, бис(2-этилгексил)амид, дидециламид, N-метилоктадециламид, N-метилциклогексиламид, N-этилциклогексиламид, N-изопропилгексиламид, N-трет-бутилциклогексиламид, дициклогексиламид, пирролидин, пиперидин, гексаметиленимин, декагидрохинолин, дифениламин, N-метиланилид или N-этиланилид.

В иминогруппе  $-\text{C}=\text{NR}^{13\text{A}}$ ,  $\text{R}^{13\text{A}}$  предпочтительно представляет собой  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -арильный радикал, который может быть замещен другими алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антраилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил-1-илом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил-1-илом.

А предпочтительно представляет собой незамещенную, замещенную или  
 25 конденсированную гетероароматическую циклическую систему, которая помимо атомов углерода в цикле может содержать гетероатомы из группы, состоящей из кислорода, серы, азота или фосфора. Примерами 5-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или от одного до трех  
 30 атомов азота и/или серы или кислорода наряду с атомами углерода, являются 2-фурил, 2-тиенил, 2-пирролил, 3-изоксазол, 5-изоксазол, 3-изотиазол, 5-изотиазол, 1-пиразол, 3-пиразол, 5-пиразол, 2-оксазол, 4-оксазол, 5-оксазол, 2-тиазол, 4-тиазол, 5-тиазол, 2-имидазол, 4-имидазол, 5-имидазол, 1,2,4-оксадиазол-3-ил, 1,2,4-оксадиазол-5-ил, 1,3,4-оксадиазол-2-ил и 1,2,4-  
 35 триазол-3-ил. Примерами 6-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или атома фосфора, являются 2-пиридинил, 2-фосфабензил, 3-пиридазинил, 2-пиримидинил, 4-пиримидинил, 2-пиразинил, 1,3,5-триазин-2-ил и 1,2,4-триазин-3-ил, 1,2,4-триазин-5-ил и 1,2,4-триазин-6-ил. 5-членные и 6-членные гетероарильные группы могут быть также замещены  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -алкилом,  
 40  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -арилом, алкиларилом с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-10 атомами углерода в арильной части, триалкилсилилом или галогенами, например фтором, хлором или бромом, или быть конденсированы с одним или более ароматическими или гетероароматическими соединениями. Примерами 5-членных  
 45 гетероарильных групп, конденсированных с бензольным циклом, являются 2-индолил, 7-индолил, 2-кумаронил, 7-кумаронил, 2-тионафтил, 7-тионафтил, 3-индазол, 7-индазол, 2-бензимидазол и 7-бензимидазол. Примерами конденсированных с бензольным циклом 6-членных гетероарильных групп являются 2-хинолил, 8-хинолил, 3-циннолил, 8-циннолил, 1-фталазил, 2-хиназол, 4-  
 50 хиназол, 8-хиназол, 5-хиноксалил, 4-акридил, 1-фенантридил и 1-феназин. Наименование и нумерация атомов в молекулах гетероциклов взяты из L. Fieser and M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3<sup>rd</sup> revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957.



группами, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-алкилом, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-алкенилом, галогенами или галогеналкилами с 1-10 атомами углерода.

Предпочтительные варианты для описанных выше переменных являются также предпочтительными и в этих предпочтительных комбинациях.

5 M<sup>A</sup> представляет собой металл, который выбирают из группы, состоящей из титана в степени окисления 3, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама, предпочтительно титана в степени окисления 3, и хрома. Особенное предпочтение отдается хрому в степени окисления 2, 3 и 4, особенно 3. Комплексы металлов, в частности комплексы  
10 хрома, можно получить просто по реакции соответствующих солей металла, например хлоридов металла, с анионом лиганда (например, способом, аналогичным примерам в DE 19710615).

Среди подходящих моноциклопентадиенильных комплексов (A1) предпочтение  
15 отдается комплексам формулы Cr-Y<sub>m</sub>M<sup>A</sup>X<sub>n</sub> (V), в которой переменные Cr, Y, A, m и M<sup>A</sup> определены выше, и их предпочтительные варианты являются таковыми и в этом случае:

X<sup>A</sup>, каждый, независимо от других представляет собой фтор, хлор, иод, водород,  
20 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, NR<sup>21A</sup>R<sup>22A</sup>, OR<sup>21A</sup>, SR<sup>21A</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>21A</sup>, OC(O)R<sup>21A</sup>, CN, SCN, β-дикетонат, CO, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> или объемный некоординированный анион или два радикала X<sup>A</sup> образуют замещенный или  
25 незамещенный диеновый лиганд, в частности 1,3-диеновый лиганд, и радикалы X<sup>A</sup> могут соединяться друг с другом,

R<sup>21A</sup>-R<sup>22A</sup>, каждый, независимо один от другого представляет собой водород, C<sub>1</sub>-  
30 C<sub>20</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, SiR<sup>23A</sup><sub>3</sub>, причем органические радикалы R<sup>21A</sup>-R<sup>22A</sup> могут быть также замещены атомами галогенов или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала R<sup>21</sup>-R<sup>22A</sup> могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

радикалы R<sup>23A</sup>, каждый, независимо один от другого представляет собой водород,  
35 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части и два радикала R<sup>23A</sup> могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла и  
n равен 1, 2 или 3.

40 Описанные выше варианты и предпочтительные варианты для Cr, Y, Z, A, m и M<sup>A</sup> также применимы по отдельности или в комбинации к этим предпочтительным моноциклопентадиенильным комплексам.

Лиганды X<sup>A</sup> определяются, например, выбором соответствующих исходных  
45 соединений металлов, использованных для синтеза моноциклопентадиенильных комплексов, но их можно также в дальнейшем варьировать. Возможными лигандами X<sup>A</sup> являются в частности галогены, например фтор, хлор, бром или иод, особенно хлор. Также удачными лигандами X<sup>A</sup> являются метил, этил, пропил, бутил,  
50 винил, аллил, фенил или бензил. Кроме того, лигандами X<sup>A</sup>, которые можно указать просто в качестве примеров, не претендующих на полноту, являются трифторацетат, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и также слабо координирующиеся или некоординирующиеся анионы (см., например, S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), например B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Другими особенно подходящими лигандами  $X^A$  являются амиды, алкоксиды, сульфонаты, карбоксилаты и  $\beta$ -дикетонаты. Варьируя радикалы  $R^{21A}$  и  $R^{22A}$ , можно осуществлять тонкую регулировку, например, физических свойств, таких как растворимость. Возможные углеродсодержащие органические заместители  $R^{21A}$ - $R^{22A}$  включают, например, следующие:  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7-членный циклоалкил, который в свой очередь может содержать в качестве заместителя  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, который может быть замещен другими алкильными группами и/или N- или O-содержащими радикалами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антраилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом, 2-метоксифенилом, 2-N,N-диметиламинофенилом или арилалкилом, который может быть замещен другими алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем  $R^{21A}$  и  $R^{22A}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла и органические радикалы  $R^{21A}$ - $R^{22A}$  могут быть замещены атомами галогенов, например фтора, хлора или брома. Возможные радикалы  $R^{23A}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{23A}_3$  являются такими же радикалами, которые были указаны выше для  $R^{21A}$ - $R^{22A}$ , причем два радикала  $R^{23A}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. В качестве радикалов  $R^{21A}$  и  $R^{22A}$  предпочтение отдается использованию  $C_1$ - $C_{10}$ -алкила, например метила, этила, н-пропила, н-бутила, трет-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила и также винила, аллила, бензила и фенила. Особенно предпочтительно использовать некоторые из этих замещенных лигандов X, т.к. их получают из дешевых и легко доступных исходных веществ. Так, особенно предпочтительным вариантом является такой, в котором  $X^A$  представляет собой диметиламид, метоксид, этоксид, изопропоксид, феноксид, нафтоксид, трифлат, п-толуолсульфонат, ацетат или ацетилацетонат.

Число n лигандов  $X^A$  зависит от степени окисления переходного металла  $M^A$ . Таким образом, число n нельзя выразить в общем виде. Обычно специалистам известна степень окисления переходных металлов  $M^A$  в каталитически активных комплексах. Весьма вероятно, что хром, молибден и вольфрам присутствуют в степени окисления +3, а ванадий в степени окисления +3 или +4. Однако можно использовать комплексы, в которых степень окисления не соответствует степени окисления в активном катализаторе. Такие комплексы можно затем соответственно восстанавливать или окислять с помощью подходящих активаторов. Предпочтение отдается использованию комплексов хрома в степени окисления +3, а комплексов титана в степени окисления 3.

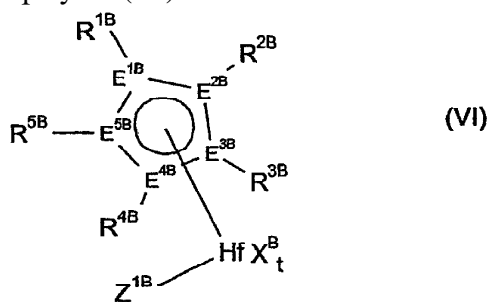
Предпочтительными моноциклопентадиенильными комплексами (A1) этого типа

являются дихлорид 1-(8-хинолил)-3-фенилциклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-3-(1-нафтил)циклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-3-(4-трифторметилфенил)циклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-3-(4-хлорфенил)циклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-2-метил-3-фенилциклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-2-метил-3-(1-нафтил)циклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-2-метил-3-(4-трифторметилфенил)циклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-2-метил-3-(4-хлорфенил)циклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-хинолил)-2-фенилинденилхрома(III), дихлорид 1-(8-(2-метилхинолил))-2-метил-3-фенилциклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(8-(2-метилхинолил))-2-фенилинденилхрома(III), дихлорид 1-(2-пиридилметил)-3-фенилциклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(2-пиридилметил)-2-метил-3-фенилциклопентадиенилхрома(III), дихлорид 1-(2-хинолилметил)-3-фенилциклопентадиенилхрома, дихлорид 1-(2-пиридилэтил)-3-фенилциклопентадиенилхрома, дихлорид 1-(2-пиридил-1-метилэтил)-3-фенилциклопентадиенилхрома, дихлорид 1-(2-пиридил-1-фенилметил)-3-фенилциклопентадиенилхрома, дихлорид 1-(2-пиридил-метил)инденилхрома, дихлорид 1-(2-хинолилметил)инденилхрома, дихлорид 1-(2-пиридилэтил)инденилхрома, дихлорид 1-(2-пиридил-1-метилэтил)инденилхрома, дихлорид 1-(2-пиридил-1-фенилметил)инденилхрома, дихлорид 5-[(2-пиридил)метил]-1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенилхрома и дихлорид 1-(8-(2-метилхинолил))-2-метилбензинденилхрома(III).

Способ синтеза таких функционально-замещенных циклопентадиенильных лигандов известен. Различные способы синтеза комплексообразующих лигандов описаны, например, у M. Enders и др., в Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 или P. Jutzi and U. Siemeling в J. Organomet. Chem. (1995), 500, 175-185.

Такие комплексы можно синтезировать способами, известными per se, по реакции соответствующим образом замещенных циклических углеводородных анионов предпочтительно с галогенидами титана, ванадия или хрома. Примеры соответствующих препаративных методов синтеза описаны, например, в Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 и в EP-A-1212333.

Особенно подходящими гафноценами (A2) являются комплексы гафния общей формулы (VI)



в которой заместители и индексы имеют следующие значения:

$X^B$  представляет собой фтор, хлор, бром, йод, водород,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{10}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $-OR^{6B}$  или  $-NR^{6B}R^{7B}$ , или два радикала  $X^B$  образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд, в частности 1,3-диеновый лиганд, и радикалы  $X^B$  являются одинаковыми или разными и могут соединяться друг с другом,

$E^{1B}-E^{5B}$  представляют собой углерод или не более чем один из  $E^{1B}-E^{5B}$  представляет собой фосфор или азот, предпочтительно углерод,

$t$  равен 1, 2 или 3 и в зависимости от валентности Hf принимает такие значения, что металлоценовый комплекс общей формулы (VI) является незаряженным,

причем

$R^{6B}$  и  $R^{7B}$ , каждый, представляет собой  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_6-C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, фторалкил или фторарил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части и

$R^{1B}-R^{5B}$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который в свою очередь может содержать заместители:  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильной части и 6-21 атомами углерода в арильной части,

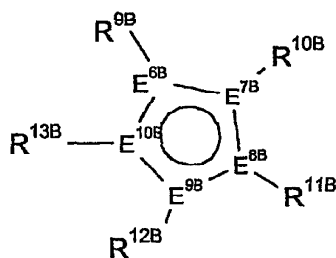
$NR^{8B}_2$ ,  $N(SiR^{8B}_3)_2$ ,  $OR^{8B}$ ,  $OSiR^{8B}_3$ ,  $SiR^{8B}_3$ , причем органические радикалы  $R^{1B}-R^{5B}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два радикала  $R^{1B}-R^{5B}$ , в частности вицинальные радикалы, могут также соединяться с образованием пяти-,

шести или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{1D}-R^{5D}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла,

содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, причем

радикалы  $R^{8B}$  могут быть одинаковыми или разными и каждый из них может представлять собой  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_3-C_{10}$ -циклоалкил,  $C_6-C_{15}$ -арил,  $C_1-C_4$ -алкоксил или  $C_6-C_{10}$ -арилоксил и

$Z^{1B}$  представляет собой  $X^B$  или



причем радикалы

$R^{9B}-R^{13B}$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который в свою очередь может содержать в качестве заместителя  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильной части и 6-21 атомами углерода в

арильной части,  $NR^{14B}_2$ ,  $N(SiR^{14B}_3)_2$ ,  $OR^{14B}$ ,  $OSiR^{14B}_3$ ,  $SiR^{14B}_3$ , причем органические радикалы  $R^{9B}-R^{13B}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два радикала  $R^{9B}-R^{13B}$ , в частности вицинальные радикалы, могут также соединяться с

образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных

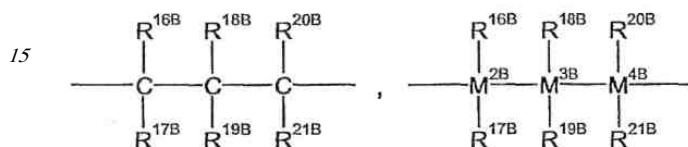
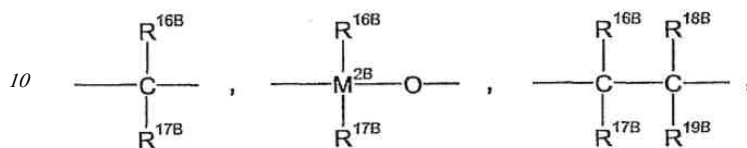
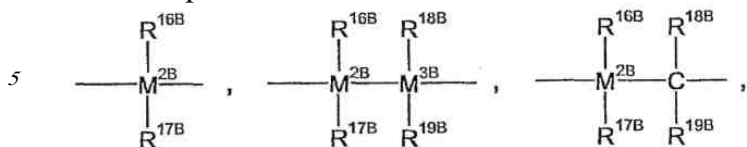
радикала  $R^{9B}-R^{13B}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, причем

радикалы  $R^{14B}$  могут быть одинаковыми или разными и каждый из них представляет собой  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_3-C_{10}$ -циклоалкил,  $C_6-C_{15}$ -арил,  $C_1-C_4$ -алкоксил или  $C_6-C_{10}$ -арилоксил,

$E^{6B}-E^{10B}$ , каждый, представляет собой углерод или не более чем один из  $E^{6B}-E^{10B}$  представляет собой фосфор или азот, предпочтительно углерод,

или радикалы  $R^{4B}$  и  $Z^{1B}$  вместе образуют группу  $-R^{15B}-A^{1B}-$ , причем

$R^{15B}$  представляет собой



$=BR^{16B}, =BNR^{16B}R^{17B}, =AIR^{16B}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO_2, =NR^{16B}, =CO, =PR^{16B}$

20 или  $=P(O)R^{16B}$ ,

причем

$R^{16B}-R^{21B}$  являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой атом  
водорода, атом галогена, триметилсилильную группу, группу  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_1-C_{10}$ -  
фторалкил,  $C_6-C_{10}$ -фторарил,  $C_6-C_{10}$ -арил,  $C_1-C_{10}$ -алкоксил, а  $C_7-C_{15}$ -алкиларилоксил,  
25  $C_2-C_{10}$ -алкенил,  $C_7-C_{40}$ -арилалкил,  $C_8-C_{40}$ -арилалкенил или  $C_7-C_{40}$ -алкиларил или два  
соседних радикала вместе с атомами, соединяющими их, образуют насыщенный или  
ненасыщенный цикл с 4-15 атомами углерода и

$M^{2B}-M^{4B}$ , каждый, представляет собой кремний, германий или олово или  
30 предпочтительно кремний,

$A^{1B}$  представляет собой



35  $-NR^{22B}_2$ ,  $-PR^{22B}_2$  или незамещенную, замещенную или конденсированную  
гетероциклическую систему, причем

радикалы  $R^{22B}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой  $C_1-C_{10}$ -  
алкил,  $C_6-C_{15}$ -арил,  $C_3-C_{10}$ -циклоалкил,  $C_7-C_{18}$ -алкиларил или  $Si(R^{23B})_3$ ,

40  $R^{23B}$  представляет собой водород,  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_6-C_{15}$ -арил, который в свою  
очередь может содержать в качестве заместителя  $C_1-C_4$ -алкил или  $C_3-C_{10}$ -циклоалкил,

v равен 1 или может быть также равен 0, когда  $A^{1B}$  является незамещенной,  
замещенной или конденсированной гетероциклической системой,

или радикалы  $R^{4B}$  и  $R^{12B}$  вместе образуют группу  $-R^{15B}-$ .

45  $A^{1B}$  может, например, вместе с мостиком  $R^{15B}$  образовать амин, простой эфир,  
тиоэфир или фосфин. Однако  $A^{1B}$  может также быть незамещенным, замещенным или  
конденсированным гетероциклическим ароматическим циклом, который может  
содержать помимо атомов углерода кольца гетероатомы из группы, состоящей из  
50 кислорода, серы, азота и фосфора. Примерами 5-членных гетероарильных групп,  
которые содержат от одного до четырех атомов азота и/или серы или кислорода в  
цикле наряду с атомами углерода, являются 2-фурил, 2-тиенил, 2-пирролил, 3-  
изоксазолил, 5-изоксазолил, 3-изотиазолил, 5-изотиазолил, 1-пиразолил, 3-пиразолил, 5-

пиразолил, 2-оксазолил, 4-оксазолил, 5-оксазолил, 2-тиазолил, 4-тиазолил, 5-тиазолил, 2-имидазолил, 4-имидазолил, 5-имидазолил, 1,2,4-оксадиазол-3-ил, 1,2,4-оксадиазол-5-ил, 1,3,4-оксадиазол-2-ил и 1,2,4-триазол-3-ил. Примерами 6-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или атом
 5
 фосфора, являются 2-пиридинил, 2-фосфабензенил, 3-пиридазинил, 2-пиримидинил, 4-пиримидинил, 2-пиразинил, 1,3,5-триазин-2-ил и 1,2,4-триазин-3-ил, 1,2,4-триазин-5-ил и 1,2,4-триазин-6-ил. 5-членные и 6-членные гетероарильные группы могут содержать в качестве заместителей C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода
 10
 в алкильной части и 6-10 атомами углерода в арильной части, триалкилсилил или атомы галогена, например фтора, хлора или брома, или могут быть конденсированы с одним или более ароматическим или гетероароматическим соединениями. Примерами конденсированных с бензольным циклом 5-членных гетероариллов являются 2-индолил, 7-индолил, 2-кумаронил, 7-кумаронил, 2-тионафтенил, 7-тионафтенил, 3-индазолил, 7-индазолил, 2-бензимидазолил и 7- бензимидазолил. Примерами
 15
 конденсированных с бензольным циклом 6-членных гетероариллов являются 2-хинолил, 8-хинолил, 3-циннолил, 8-циннолил, 1-фталазил, 2-хиназолил, 4-хиназолил, 8-хиназолил, 5-хиноксалил, 4-акридил, 1-фенантридил и 1-феназил. Наименование и нумерация атомов в гетероциклах взяты из L.Fieser and M. Fieser, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 3<sup>rd</sup> revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957.
 20

Радикалы X<sup>B</sup> в общей формуле (XIV) предпочтительно являются одинаковыми, предпочтительно это фтор, хлор, бром, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкил или аралкил, в частности хлор, метил или бензил.
 25

Такие комплексы можно синтезировать способами, известными *per se*, предпочтительно по реакции соответствующих замещенных циклических углеводородных анионов с галогенидами гафния. Примеры соответствующих препаративных способов описаны, например, в *Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989), 359-370.
 30

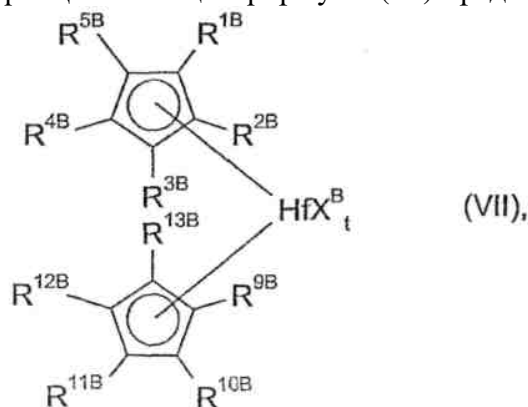
Гафноцены можно использовать в *Rac* или псевдо-*Rac* форме. Термин псевдо-*Rac* относится к комплексам, в которых два циклопентадиенильных лиганда расположены в *Rac*-положении относительно друг друга независимо от всех других заместителей в комплексе.
 35

Примерами подходящих гафноценов (A2) являются, *inter alia*, дихлорид (метилен)-бис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид (метилен)-бис(3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (метилен)-бис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (метилен)-бис(инденил)гафния, дихлорид (метилен)-бис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(3-триметилсилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(3-фенилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(инденил)гафния, дихлорид (изопропилиден)-бис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(тетрагидроинденил)гафния,
 40
 дихлорид (этилен)-бис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид (этилен)-бис(инденил)гафния, дихлорид (этилен)-бис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид (тетраметилэтилен)-9-флуоренилциклопентадиенилгафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(тетраметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид
 45
50

(диметилсиландиил)-бис(3-триметилсилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(3-трет-бутил-5-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид  
 5 (диметилсиландиил)-бис(3-трет-бутил-5-этилциклопентадиенил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(2-метиленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-  
 изопропиленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-трет-  
 бутиленденил)гафния, дихлорид (диэтилсиландиил)-бис(2-метиленденил)гафния,  
 10 дихлорид (диметилсиландиил)-бис(3-метил-5-метилциклопентадиенил)гафния,  
 дихлорид (диметилсиландиил)-бис(3-этил-5-изопропилциклопентадиенил)гафния,  
 дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-этиленденил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4,5-бензиденил)гафния, дихлорид  
 15 (диметилсиландиил)-бис(2-этил-4,5-бензиденил)гафния, дихлорид  
 (метилфенилсиландиил)-бис(2-метил-4,5-бензиденил)гафния, дихлорид  
 (метилфенилсиландиил)-бис(2-этил-4,5-бензиденил)гафния, дихлорид  
 (дифенилсиландиил)-бис(2-метил-4,5-бензиденил)гафния, дихлорид  
 (дифенилсиландиил)-бис(2-этил-4,5-бензиденил)гафния, дихлорид  
 20 (дифенилсиландиил)-бис(2-метиленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-  
 метилфениленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-этил-4-  
 фениленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4-(1-  
 нафтил)инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-этил-4-(1-  
 нафтил)инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-пропил-4-(1-  
 25 нафтил)инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-изобутил-4-(1-  
 нафтил)инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-пропил-4-(9-  
 фенантрин)инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4-  
 изопропиленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2,7-диметил-4-  
 30 изопропиленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4,6-  
 диизопропиленденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4[п-  
 трифторметилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4-  
 [3',5'-диметилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-метил-4[4'-  
 трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диэтилсиландиил)-бис(2-метил-4-[4'-трет-  
 35 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-этил-4-[4'-трет-  
 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-пропил-4-[4'-трет-  
 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-изопропил-4-[4'-трет-  
 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-н-бутил-[4'-трет-  
 40 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-гексил-4-[4'-трет-  
 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-  
 изопропилфениленденил)(2-метил-4-фениленденил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(2-изопропил-(1-нафтил)инденил)(2-метил-4-(1-  
 нафтил)инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-изопропил-4-[4'-трет-  
 45 бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид  
 (диметилсиландиил)-бис(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-этил-4-[4'-трет-  
 бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид (диметилсиландиил)-бис(2-изопропил-4-[4'-трет-  
 бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[3',5'-бис-трет-бутилфениленденил)гафния, дихлорид  
 50 (диметилсиландиил)-бис(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[1'-  
 нафтил]инденил)гафния и дихлорид (этилен)(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]  
 инденил)(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, а также соответствующие  
 производные диметилгафния, монохлор-моно(алкиларилокси)гафния и

ди(алкиларилокси)гафния. Комплексы можно использовать в виде газ-формы, мезо-формы или их смеси.

Среди гафноценов общей формулы (VI) предпочтительны соединения формулы (VII)



Среди соединений формулы (VII) предпочтение отдается соединениям, в которых  $X^B$  представляет собой фтор, хлор, бром,  $C_1$ - $C_4$ -алкил или бензил или два радикала  $X^B$  образуют замещенный или незамещенный бутадиеновый лиганд,  $t$  равен 1 или 2, предпочтительно 2,

20  $R^{1B}$ - $R^{5B}$ , каждый, представляет собой водород,  $C_1$ - $C_8$ -алкил,  $C_6$ - $C_8$ -арил,  $NR^{8B}_2$ ,  $OSiR^{8B}_3$  или  $Si(R^{8B})_3$  и

25  $R^{9B}$ - $R^{13B}$ , каждый, представляют собой водород,  $C_1$ - $C_8$ -алкил,  $C_6$ - $C_8$ -арил,  $NR^{14B}_2$ ,  $OSiR^{14B}_3$  или  $Si(R^{14B})_3$  или в каждом случае два радикала от  $R^{1B}$  до  $R^{5B}$  и/или от  $R^{9B}$  до  $R^{13B}$  вместе с циклом  $C_5$  образуют инденил, флуоренил или замещенные инденил или флуоренил.

Особенно применимы гафноцены формулы (VII) с одинаковыми циклопентадиенильными радикалами.

30 Примерами особенно подходящих соединений D) формулы (VII) являются inter alia: дихлорид бис(циклопентадиенил)гафний, дихлорид бис(инденил)гафний, дихлорид бис(флуоренил)гафний, дихлорид бис(тетрагидроинденил)гафний, дихлорид бис(пентаметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(триметоксисилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(этилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(изобутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(3-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(1,3-ди-трет-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(трифторметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(трет-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(фенилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(N,N-диметиламинометилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(1,3-диметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(1-н-бутил-3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (циклопентадиенил)(метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (циклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (метилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (циклопентадиенил)(1-метил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(тетраметилциклопентадиенил)гафния и также соответствующие производные диметилгафния.

Другими примерами являются соответствующие гафноценовые соединения, в

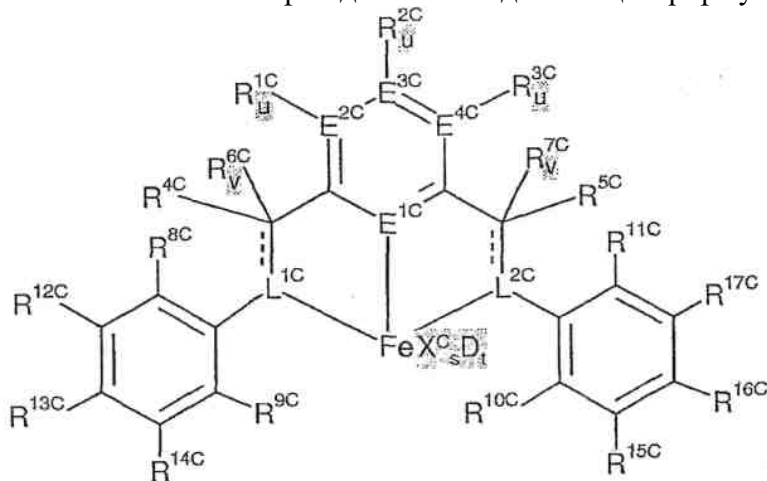
которых один или два хлоридных лиганда замещены бромидом или иодидом.

Подходящие катализаторы В) представляют собой комплексы переходных металлов с по меньшей мере одним лигандом общей формулы от XV до XIX,

5

10

15



в которой переменные имеют следующие значения:

20

$E^{1C}$  представляет собой азот или фосфор, особенно азот,

$E^{2C}$ - $E^{4C}$ , каждый, независимо один от другого представляют собой углерод, азот или фосфор, особенно углерод,

25

$R^{1C}$ - $R^{3C}$ , каждый, независимо один от другого представляют собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  могут быть замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  соединяются с образованием пяти-, шести или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

30

35

$R^{4C}$ - $R^{7C}$ , каждый, независимо один от другого представляют собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут быть замещены атомами галогена и/или два геминальных или вицинальных радикала  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два геминальных или вицинальных радикала  $R^{4C}$ - $R^{9C}$  соединяются с образованием пяти-, шести или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и когда  $\nu$  равен 0,  $R^{6C}$  является связью с  $L^{1C}$  и/или  $R^{7C}$  является связью с  $L^{2C}$ , причем  $L^{1C}$  образует двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{4C}$ , и/или  $L^{2C}$  образует двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{5C}$ ,

45

и равен 0, когда  $E^{2C}$ - $E^{4C}$  представляет собой азот или фосфор, и равен 1, когда  $E^{2C}$ - $E^{4C}$  является углеродом,

50

$L^{1C}$ - $L^{2C}$ , каждый, независимо один от другого представляет собой азот или фосфор, особенно азот,

$R^{8C}$ - $R^{11C}$ , каждый, независимо один от другого представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной

части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $\text{NR}^{18\text{C}}_2$ ,  $\text{OR}^{18\text{C}}$ ,  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ , причем органические радикалы  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{11\text{C}}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут также соединяться с

5 образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  соединяются с образованием пяти-, шести или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

10  $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ , каждый, независимо один от другого представляет собой водород,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ -алкенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $\text{NR}^{18\text{C}}_2$ ,  $\text{OR}^{18\text{C}}$ ,  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ , причем органические радикалы  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут быть также замещены

15 атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  соединяются с образованием пяти-, шести или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

20 индексы  $\nu$ , каждый, независимо один от другого равны 0 или 1,

радикалы  $\text{X}^{\text{C}}$ , каждый, независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,

25 галоген,  $\text{NR}^{18\text{C}}_2$ ,  $\text{OR}^{18\text{C}}$ ,  $\text{SiR}^{18\text{C}}$ ,  $\text{SO}_3\text{R}^{18\text{C}}$ ,  $\text{OC(O)R}^{18\text{C}}$ , CN, SCN,  $\beta$ -дикетонат, CO,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  или объемный некоординирующийся анион, и радикалы  $\text{X}^{\text{C}}$  могут соединяться друг с другом,

радикалы  $\text{R}^{18\text{C}}$ , каждый, независимо один от другого представляет собой водород,

30  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ , причем органические радикалы  $\text{R}^{18\text{C}}$  могут быть также замещены атомами галогена или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала  $\text{R}^{18\text{C}}$  могут также соединяться с

35 образованием пяти- или шестичленного цикла,

радикалы  $\text{R}^{19\text{C}}$ , каждый, независимо один от другого представляет собой водород,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ , причем

40 органические радикалы  $\text{R}^{19\text{C}}$  могут быть также замещены атомами галогена или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала  $\text{R}^{19\text{C}}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

s равен 1, 2, 3 или 4, особенно 2 или 3,

D является незаряженным донором и

45 t равен от 0 до 4, в особенности 0, 1 или 2.

Три атома от  $\text{E}^{2\text{C}}$  до  $\text{E}^{4\text{C}}$  в молекуле могут быть одинаковыми или разными. Если  $\text{E}^{1\text{C}}$  является фосфором, тогда предпочтительно, чтобы каждый от  $\text{E}^{2\text{C}}$  до  $\text{E}^{4\text{C}}$  представляли собой углерод. Если  $\text{E}^{1\text{C}}$  является азотом, тогда предпочтительно, чтобы

50 группы от  $\text{E}^{2\text{C}}$  до  $\text{E}^{4\text{C}}$ , каждая, представляли собой азот или углерод, особенно углерод.

Заместители  $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$  и  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут изменяться в широком интервале.

Возможные углеродсодержащие органические заместители  $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$  и  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$

включают, например, следующие:  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7-членный циклоалкил, который может в свою очередь содержать в качестве заместителя  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильную группу и/или  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, который может быть замещен алкильными группами, например фенолом, нафтилом, дифенилом, антраилом, о-, м-, п-метилфенолом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенолом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенолом, или арилалкил, который может быть замещен алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенолом, причем два радикала от  $R^{1C}$  до  $R^{3C}$  и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}$ - $R^{17C}$  могут также соединяться с образованием

5-, 6- или 7-членного цикла или два вицинальных радикала  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}$ - $R^{17C}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  и/или  $R^{8C}$ - $R^{17C}$  могут также быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома. Более того,  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  и  $R^{8C}$ - $R^{17C}$  могут представлять собой аминогруппу  $NR^{18C}_2$  или  $N(SiR^{19C}_3)_2$ , алкоксил или арилоксил  $OR^{18C}$ , например диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метоксил, этоксил или изопропоксил, или галоген, например фтор, хлор или бром. Возможные радикалы  $R^{19C}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{19C}_3$  являются такими же углеродсодержащими органическими радикалами, которые были описаны выше для  $R^{1C}$ - $R^{3C}$ , причем два радикала  $R^{19C}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Эти радикалы  $SiR^{19C}_3$  могут быть связаны в  $E^{2C}$ - $E^{4C}$  через кислород или азот, например триметилсилилоксил, триэтилсилилоксил, бутилдиметилсилилоксил, трибутилсилилоксил или три-трет-бутилсилилоксил.

Предпочтительными радикалами  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  являются водород, метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, орто-диалкил- или дихлорзамещенные фенолы, триалкил- или трихлорзамещенные фенолы, нафтил, дифенил и антралил. Особенно предпочтительными кремнийорганическими заместителями являются триалкилсилильные группы с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале, особенно триметилсилильные группы.

Предпочтительными радикалами  $R^{12C}$ - $R^{17C}$  являются водород, метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор и бром, особенно водород. В частности  $R^{13C}$  и  $R^{16C}$ , каждый, представляет собой метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-

гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор или бром, а  $R^{12C}$ ,  $R^{14C}$ ,  $R^{15C}$  и  $R^{17C}$ , каждый, является атомом водорода.

Предпочтительными радикалами  $R^{8C}$ - $R^{11C}$  являются метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор и бром. В частности  $R^{8C}$  и  $R^{10C}$ , каждый, представляет собой  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть также замещен атомами галогена, в частности  $C_1$ - $C_{22}$ -н-алкил, который может быть также замещен атомами галогена, например метил, трифторметил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, или галоген, например фтор, хлор или бром и  $R^{9C}$  и  $R^{11C}$ , каждый, представляет собой галоген, например фтор, хлор или бром.

Особенное предпочтение отдается  $R^{8C}$  и  $R^{10C}$ , каждый из которых представляет собой  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть также замещен атомами галогена, в частности  $C_1$ - $C_{22}$ -н-алкил, который может быть также замещен атомами галогена, например метил, трифторметил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, и  $R^{9C}$  и  $R^{11C}$ , каждый, представляет собой галоген, например фтор, хлор или бром.

В частности  $R^{12C}$ ,  $R^{14C}$ ,  $R^{15C}$  и  $R^{17C}$  являются одинаковыми,  $R^{13C}$  и  $R^{16C}$  являются одинаковыми,  $R^{9C}$  и  $R^{11C}$  являются одинаковыми и  $R^{8C}$  и  $R^{10C}$  являются одинаковыми. Это обстоятельство является предпочтительным в описанных выше предпочтительных вариантах.

Заместители  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут варьироваться в широком интервале. Возможные углеродсодержащие органические заместители  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  включают, например, следующие:  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7-членный циклоалкил, который может в свою очередь содержать в качестве заместителя  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильную группу и/или  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, который может быть замещен алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антралилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом, или арилалкил, который может быть замещен алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем два радикала  $R^{4C}$  до  $R^{7C}$  могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла или два геминальных радикала  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут также быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома. Более того,  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут представлять собой аминокгруппу  $NR^{18C}_2$  или  $N(SiR^{19C}_3)_2$ , например диметиламино, N-пирролидинил или пиколинил. Возможные радикалы  $R^{19C}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{19C}_3$  являются такими же углеродсодержащими органическими радикалами, которые были

описаны выше для  $R^{1C}-R^{3C}$ , причем два  $R^{19C}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Эти радикалы  $SiR^{19C}_3$  могут быть связаны через атом азота с содержащимся в них атомом углерода. Когда  $\nu$  равен 0,  $R^{6C}$  является связью с  $L^{1C}$  и/или  $R^{7C}$  является связью с  $L^{2C}$ , так что  $L^{1C}$  образует двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{4C}$ , и/или  $L^{2C}$  образует двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{5C}$ .

Предпочтительными радикалами  $R^{4C}-R^{7C}$  являются водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, бензил, фенил, орто-диалкил- или дихлорзамещенные фенилы, триалкил- или трихлорзамещенные фенилы, нафтил, дифенил и антранил. Предпочтение отдается амидным заместителям  $NR^{18C}_2$ , особенно вторичным амидам, например, таким как диметиламид, N-этилметиламид, диэтиламид, N-метилпропиламид, N-метилизопропиламид, N-этилизопропиламид, дипропиламид, диизопропиламид, N-метилбутиламид, N-этилбутиламид, N-метил-трет-бутиламид, N-трет-бутилизопропиламид, дибутиламид, ди-вторбутиламид, диизобутиламид, трет-амил-трет-бутиламид, дипентиламид, N-метилгексиламид, дигексиламид, трет-амил-трет-октиламид, диоктиламид, бис(2-этилгексил)амид, дидециламид, N-метилоктадециламид, N-метилциклогексиламид, N-этилциклогексиламид, N-изопропилциклогексиламид, N-трет-бутилциклогексиламид, дициклогексиламид, пирролидин, пиперидину, гексаметиленимин, декагидрохиолин, дифениламин, N-метиланилид или N-этиланилид.

$L^{1C}$  и  $L^{2C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой азот или фосфор, особенно азот, и когда  $\nu$  равен 0, может образовать двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{4C}$  или  $R^{5C}$ . В частности, когда  $\nu$  равен 0,  $L^{1C}$  и/или  $L^{2C}$  вместе с атомом углерода, связанным с  $R^{4C}$  или  $R^{5C}$ , образует иминогруппу  $-CR^{4C}=N-$  или  $-CR^{5C}=N-$ . Когда  $\nu$  равен 1,  $L^{1C}$  и/или  $L^{2C}$  вместе с атомом углерода, связанным с  $R^{4C}$  или  $R^{5C}$ , образует, в частности, амидогруппу  $-CR^{4C}R^{6C}-N-$  или  $-CR^{5C}R^{7C}-N-$ .

Лиганды  $X^C$  зависят, например, от выбора соответствующих исходных соединений металлов, использованных для синтеза комплексов железа, но впоследствии лиганды можно заменять. Возможными лигандами  $X^C$  являются, в частности, атомы галогена, например фтора, хлора, брома или йода, особенно хлора. Также подходящими лигандами  $X^C$  являются метил, этил, пропил, бутил, винил, аллил, фенил или бензил. Кроме того, лигандами  $X^C$ , которые можно указать просто в качестве примеров, не претендующих на полноту, являются трифторацетат,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  и слабо координирующиеся или некоординирующиеся анионы (см., например, S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), например  $B(C_6F_5)_4^-$ . Другими особенно подходящими лигандами  $X^C$  являются амиды, алкоксиды, сульфонаты, карбоксилаты и  $\beta$ -дикетонаты. Особенно предпочтительно использовать некоторые из этих замещенных лигандов X, т.к. их получают из дешевых и легко доступных исходных веществ. Так, особенно предпочтительным вариантом является такой, в котором  $X^C$  представляет собой диметиламид, метоксид, этоксид, изопропоксид, феноксид, нафтоксид, трифлат, п-толуолсульфонат, ацетат или ацетилацетонат.

Варьируя радикалы  $R^{18C}$ , можно тонко регулировать, например, физические

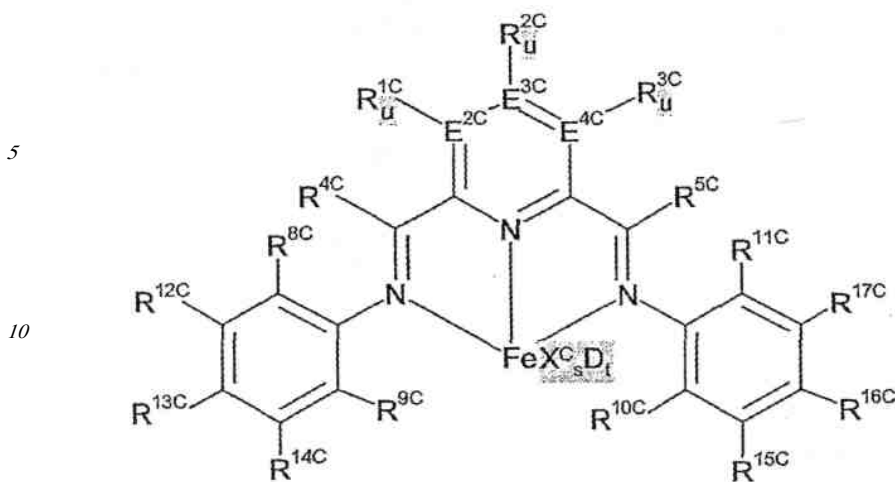
свойства, такие как растворимость. Возможные углеродсодержащие органические заместители  $R^{18C}$  включают, например, следующие:  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил иди н-додецил, 5-7-членный циклоалкил, который в свой очередь может содержать в качестве заместителя  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, который может быть замещен другими алкильными группами и/или N- или O-содержащими радикалами, например фенолом, нафтилом, дифенилом, антраилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом, 2-метоксифенилом, 2-N,N-диметиламинофенилом, или арилалкил, который может быть замещен другими алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем  $R^{18C}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла и органические радикалы  $R^{18C}$  могут быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома. Возможные радикалы  $R^{19C}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{19C}_3$  являются такими же радикалами, которые были описаны выше для  $R^{18C}$ , причем два радикала  $R^{19C}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Предпочтение отдается использованию в качестве радикалов  $R^{18C}$   $C_1$ - $C_{10}$ -алкила, например метила, этила, н-пропила, н-бутила, трет-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила и также винила, аллила, бензила и фенила.

Число  $s$  лигандов  $X^C$  зависит от степени окисления железа. Число  $s$  нельзя определить в общих терминах. Степень окисления железа в каталитически активных комплексах обычно известна специалистам. Однако можно использовать комплексы, в которых степень окисления металла не соответствует степени окисления в активном катализаторе. Такие комплексы можно соответствующим образом восстановить или окислить с помощью подходящих активаторов. Предпочтение отдается использованию комплексов железа в степени окисления +3 или +2.

D является незаряженным донором, в частности незаряженным льюисовским основанием или льюисовской кислотой, например, это могут быть амины, спирты, простые эфиры, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, сульфиды или фосфины, которые могут быть связаны с атомом железа или оставаться в виде остаточного растворителя, использованного в синтезе комплексов железа.

Число  $t$  лигандов D может составлять от 0 до 4 и часто зависит от природы растворителя, в котором получали комплекс железа, и времени, в течение которого высушивали полученные комплексы, и поэтому может быть нецелым числом, например 0,5 или 1,5. В частности  $t$  равен от 0,1 до 2.

В предпочтительном варианте комплексы имеют формулу



15 в которой  
 $E^{2C}-E^{4C}$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой углерод, азот или фосфор, в частности углерод,

20  $R^{1C}-R^{3C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{1C}-R^{3C}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{1C}-R^{3C}$  могут также соединяться с  
 25 образованием пяти-, шести или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{1C}-R^{3C}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

30  $R^{4C}-R^{5C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{4C}-R^{5C}$  могут быть также замещены галогенами,

и равен 0, когда  $E^{2C}-E^{4C}$  является азотом или фосфором, и равен 1, когда  $E^{2C}-E^{4C}$   
 35 является углеродом,

$L^{1C}-L^{2C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой азот или фосфор, особенно азот,

40  $R^{8C}-R^{11C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{8C}-R^{11C}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}-R^{17C}$  могут также соединяться с образованием пяти-,  
 45 шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}-R^{17C}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

50  $R^{12C}-R^{17C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{12C}-R^{17C}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}-R^{17C}$  могут также соединяться с

образованием пяти-, шести или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}-R^{17C}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

индексы  $v$ , каждый, независимо друг от друга равен 0 или 1,

радикалы  $X^C$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой фтор, хлор, бром, иод, водород,  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_2-C_{10}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{18C}$ ,  $SO_3R^{18C}$ ,  $OC(O)R^{18C}$ , CN, SCN,  $\beta$ -дикетонат, CO,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  или объемный некоординирующийся анион и радикалы  $X^C$  могут соединяться друг с другом,

радикалы  $R^{18C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{20}$ -алкил,  $C_2-C_{20}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{18C}$  могут быть также замещены атомами галогена и азот- и кислородсодержащими группами и два радикала  $R^{18C}$  могут также соединяться с образованием пяти- и шестичленного цикла,

радикалы  $R^{19C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{20}$ -алкил,  $C_2-C_{20}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, причем органические радикалы  $R^{19C}$  могут быть также замещены атомами галогена или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала  $R^{19C}$  могут также соединяться с образованием пяти- и шестичленного цикла,

$s$  равен 1, 2, 3 или 4, особенно 2 или 3,

$D$  представляет собой незаряженный донор и

$t$  составляет от 0 до 4, в частности 0, 1 или 2.

Варианты и предпочтительные варианты, описанные выше, также применимы к  $E^{2C}-E^{4C}$ ,  $R^{1C}-R^{3C}$ ,  $X^C$ ,  $R^{18C}$  и  $R^{19C}$ .

Заместители  $R^{4C}-R^{5C}$  могут варьироваться в широком интервале. Возможные углеродсодержащие органические заместители  $R^{4C}-R^{5C}$  включают, например, следующие:  $C_1-C_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил,  $n$ -пропил, изопропил,  $n$ -бутил, изобутил, трет-бутил,  $n$ -пентил,  $n$ -гексил,  $n$ -гептил,  $n$ -октил,  $n$ -нонил,  $n$ -децил или  $n$ -додецил, 5-7-членный циклоалкил, который может в свою очередь содержать в качестве заместителя  $C_1-C_{10}$ -алкильную группу и/или  $C_6-C_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, который может быть замещен алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антракилом,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом, или арилалкил, который может быть замещен алкильными группами, например бензилом,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем органические радикалы  $R^{4C}-R^{5C}$  могут также быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома. Более того,  $R^{4C}-R^{5C}$  могут

представлять собой аминогруппу  $\text{NR}^{18\text{C}}_2$  или  $\text{N}(\text{SiR}^{19\text{C}}_3)_2$ , например диметиламино, N-пирролидинил или пиколинил. Возможные радикалы  $\text{R}^{19\text{C}}$  в кремнийорганических заместителях  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$  являются такими же углеродсодержащими органическими радикалами, которые были описаны выше для  $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$ , причем два  $\text{R}^{19\text{C}}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Эти радикалы  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$  могут быть связаны через атом азота с содержащимся в них атомом углерода.

Предпочтительными радикалами  $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{5\text{C}}$  являются водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил или бензил, особенно метил.

Заместители  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут варьироваться в широком интервале. Возможные углеродсодержащие органические заместители  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  включают, например, следующие:  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7-членный циклоалкил, который может в свою очередь содержать в качестве заместителя  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкильную группу и/или  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -арильную группу, например циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -арил, который может быть замещен алкильными группами, например фенилом, нафтилом, дифенилом, антракилом, о-, м-, п-метилфенилом, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенилом, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенилом, или арилалкил, который может быть замещен алкильными группами, например бензилом, о-, м-, п-метилбензилом, 1- или 2-этилфенилом, причем два радикала  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла или два вицинальных радикала  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут также быть замещены атомами галогена, например фтора, хлора или брома. Более того,  $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  могут представлять собой атом галогена, например фтора, хлора, брома, аминогруппу  $\text{NR}^{18\text{C}}_2$  или  $\text{N}(\text{SiR}^{19\text{C}}_3)_2$ , алкоксил или арилоксил  $\text{OR}^{18\text{C}}$ , например диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метоксил, этоксил или изопропоксил. Возможные радикалы  $\text{R}^{19\text{C}}$  в кремнийорганических заместителях  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$  являются такими же углеродсодержащими органическими радикалами, которые были приведены выше для  $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$ , причем два  $\text{R}^{19\text{C}}$  могут также соединяться с образованием 5- или 6-членного цикла, например триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Эти радикалы  $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$  могут быть связаны через кислород или азот, например триметилсилилоксил, триэтилсилилоксил, бутилдиметилсилилоксил, трибутилсилилоксил или три-трет-бутилсилилоксил.

Предпочтительными радикалами  $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$  являются водород, метил,

трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор и бром, особенно водород. В частности  $R^{13C}$  and  $R^{16G}$ , каждый, представляют собой метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор и бром, а  $R^{12C}$ ,  $R^{14C}$ ,  $R^{15C}$  и  $R^{17C}$ , каждый, является водородом.

Предпочтительные радикалы  $R^{8C}$ - $R^{11C}$  представляют собой метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор и бром. В частности  $R^{8C}$  и  $R^{10C}$ , каждый, представляет собой  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть также замещен атомами галогена, в частности  $C_1$ - $C_{22}$ -н-алкил, который может быть также замещен атомами галогена, например метил, трифторметил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, или галоген, например фтор, хлор и бром, и  $R^{9C}$  и  $R^{11C}$ , каждый, представляет собой галоген, например фтор, хлор или бром. Особенно предпочтительны  $R^{8C}$  и  $R^{10C}$ , причем каждый, являясь  $C_1$ - $C_{22}$ -алкилом, может быть также замещен атомами галогена, в частности  $C_1$ - $C_{22}$ -н-алкил, который может быть также замещен атомами галогена, например метил, трифторметил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, и  $R^{9C}$  и  $R^{11C}$ , каждый, является атомом галогена, например фтора, хлора или брома.

В частности  $R^{12C}$ ,  $R^{14C}$ ,  $R^{15C}$  и  $R^{17C}$  являются одинаковыми,  $R^{13C}$  и  $R^{16C}$  являются одинаковыми,  $R^{9C}$  и  $R^{11C}$  являются одинаковыми и  $R^{8C}$  and  $R^{10C}$  являются одинаковыми. Этот факт также является предпочтительным в предпочтительных вариантах, описанных выше.

Получение соединений В) описано, например, в J. Am. Chem. Soc. 120, p.4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849, и WO 98/27124. Предпочтительными комплексами В) являются дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,4,6-триметилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2-хлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-диизопропилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-дихлорфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-диизопропилфенилимино)метил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-дифторфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-дибромфенилимино)этил]пиридинжелеза(II) или соответствующие дибромиды или трибромиды.

В последующем ссылка на комплекс переходного металла (А) или катализатор (А) означает моноциклопентадиенильный комплекс (А1) и/или гафноцен (А2). Мольное отношение комплекса переходного металла А) к катализатору полимеризации В) обычно находится в интервале от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1 и особенно предпочтительно от 1:5 до 5:1. При использовании комплекса переходного металла А) в качестве одного катализатора в условиях реакции гомополимеризации или сополимеризации этилена он приводит к более высокой  $M_w$  по сравнению с комплексом (В), используемым в качестве одного катализатора в тех же условиях реакции. Предпочтительные варианты использования комплексов (А1), (А2) и (В) заключаются в комбинировании комплексов (А1) и (В), а также комплекса (А2) и (В).

Эти катализаторы обеспечивают получение очень однородных частиц полимеров с

близким молекулярно-массовым распределением различных частиц и особенно частиц разного размера, при котором различие в  $M_w$  предпочтительно составляет меньше 10% по сравнению с  $M_w$  всего полимера. Предпочтительно, чтобы средний диаметр частиц полимера составлял от 0,1 до 2 мкм и величины  $M_w$  и  $M_w/M_n$ , определенные методом GPC для частиц отдельных просеянных фракций указанных частиц, были постоянны в интервале больше или меньше 20%, предпочтительно 15% и особенно предпочтительно 10% от  $M_w$  и  $M_n$  всей массы полиэтилена (непросеянной массы вещества).

Каталитическая композиция данного изобретения может быть использована сама по себе или вместе с другими компонентами в качестве каталитической системы для полимеризации олефинов. Кроме того, авторы разработали каталитические системы для полимеризации олефинов, включающие:

по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе моноциклопентадиенильного комплекса металла 4-6 групп Периодической таблицы элементов, в котором циклопентадиенильная система замещена незаряженным донором (A1) или гафноценом (A2),

по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе комплекса железа с тридентатным лигандом, содержащим по меньшей мере два орто, орто-дизамещенных арильных радикала,

необязательно один или более активаторов,

необязательно один или более органических или неорганических носителей,

Е) необязательно одно или более соединения металла 1, 2 или 13 группы Периодической таблицы.

В последующем ссылка на комплекс переходного металла (A) или катализатор (A) означает моноциклопентадиенильный комплекс (A1) и/или гафноцен (A2). Мольное отношение комплекса переходного металла (A) к катализатору полимеризации (B) обычно находится в интервале от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1 и особенно предпочтительно от 1:5 до 5:1. При использовании комплекса переходного металла (A) в качестве единственного катализатора в условиях реакции гомополимеризации или сополимеризации этилена  $M_w$  получаемого полимера выше, чем в случае комплекса (B) при использовании его в качестве единственного катализатора в тех же условиях. Предпочтительные варианты использования комплексов (A1), (A2) и (B) заключаются в комбинировании комплексов (A1) и (B), а также в комбинировании комплексов (A2) и (B).

Моноциклопентадиенильные комплексы (A1), гафноцен (A2) и/или комплекс железа (B) иногда проявляют низкую активность в полимеризации, и поэтому для получения хорошей активности в полимеризации их используют вместе с одним или более активаторов, например компонентом (C). Поэтому каталитическая система необязательно содержит в качестве компонента (C) один или более активаторов (C). Каталитическая система данного изобретения предпочтительно содержит один или более активаторов (C). В зависимости от комбинаций (A) и (B) эффективным оказывается один или более активаторов (C). Комплекс переходного металла (A) и комплекс железа (B) в каталитической композиции можно активировать с помощью одного и того же активатора или смеси активаторов или разных активаторов. Часто для обоих катализаторов (A) и (B) лучше использовать один и тот же активатор (C).

В композиции катализаторов данного изобретения можно в каждом случае использовать активатор или активаторы (C) в любых количествах в расчете на комплексы (A) и (B). Предпочтительно использовать их в избытке или в



можно приготовить, например, добавляя от 0,5 до 1,2 экв. воды, предпочтительно от 0,8 до 1,2 экв. воды на 1 экв. алюминия, к алкилалюминию, в частности триизобутилалюминию, при низких температурах, обычно ниже 0°C. Такие соединения и их применение в полимеризации олефинов описаны, например, в WO 00/24787.

Атомное соотношение алюминия в гидроксидалюмоксане и переходного металла в комплексе переходного металла (А) или в комплексе железа (В) обычно находится в интервале от 1:1 до 100:1, предпочтительно от 10:1 до 50:1 и, в частности, в интервале от 20:1 до 40:1. Предпочтение отдается применению моноциклопентадиенильного металлдиалкильного соединения (А1) или диалкилгафноцена (А2).

В качестве сильных незаряженных льюисовских кислот предпочтительными являются соединения общей формулы (XII)



в которой

$M^{2D}$  является элементом группы 13 Периодической таблицы элементов, в частности В, Al или Ga, предпочтительно В,

$X^{1D}$ ,  $X^{2D}$  и  $X^{3D}$ , каждый, представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-арил, алкиларил, арилалкил, галогеналкил или галогенарил, каждый с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части или фтор, хлор, бром или иод, в частности галогенарилы, предпочтительно пентафторфенил.

Другие примеры сильных незаряженных льюисовских кислот приведены в WO 00/31090.

Соединения, особенно подходящие в качестве компонента (С), представляют собой бораны и бороксины, например триалкилборан, триарилборан или триметилбороксин. Особенно предпочтительны бораны, которые содержат по меньшей мере два перфторированных арильных радикала. Особое предпочтение отдается соединениям общей формулы (XII), в которой  $X^{1D}$ ,  $X^{2D}$  и  $X^{3D}$  одинаковы, например трифенилборан, трис(4-фторфенил)боран, трис(3,5-дифторфенил)боран, трис(4-фторметилфенил)боран, трис(пентафторфенил)боран, трис(толил)боран, трис(3,5-диметилфенил)боран, трис(3,5-дифторфенил)боран или трис(3,4,5-трифторфенил)боран. Предпочтительным является трис(пентафторфенил)боран.

Подходящие соединения (С) предпочтительно получают по реакции соединений алюминия или бора формулы (XII) с водой, спиртами, производными фенола, производными тиофенола или производными анилина, с галогенированными и особенно перфторированными спиртами и фенолами, которые особенно важны. Примерами особенно пригодных соединений являются пентафторфенол, 1,1-бис(пентафторфенил)метанол и 4-гидрокси-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-нонафторбифенил. Примерами комбинаций соединений формулы (XII) с бренстедовскими кислотами являются, в частности, триметилалюминий/пентафторфенол, триметилалюминий/1-бис(пентафторфенил)метанол, триметилалюминий/4-гидро-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-нонафторбифенил, триэтилалюминий/пентафторфенол и триизобутилалюминий/пентафторфенол и триэтилалюминий/4,4'-дигидрокси-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенилгидрат.

В других подходящих соединениях алюминия и бора формулы (XII)  $R^{1D}$  представляет собой ОН-группу, например, в бороновых (RB(OH)<sub>2</sub>) и бороновых (R<sub>2</sub>B(OH)) кислотах. Особенно заслуживают внимания бороновые кислоты, содержащие перфторированные арильные радикалы, например (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ВОН.

Незаряженные сильные льюисовские кислоты, пригодные в качестве активаторов

(С), также включают продукты реакции бороновой кислоты с двумя эквивалентами алюминийтриалкила или продукты реакции алюминийтриалкила с двумя эквивалентами кислотного фторированного, в частности перфторированного, органического соединения, например пентафторфенола или бис(пентафторфенил)борной кислоты.

Подходящие ионные соединения, содержащие катионы льюсовской кислоты, включают солеобразные соединения катиона общей формулы (XIII)



в которой

$M^{3D}$  является элементом 1-16 групп Периодической таблицы элементов,

$Q_1$ - $Q_z$  представляют собой просто отрицательно заряженные радикалы, например  $C_1$ - $C_{28}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, галогеналкил, галогенарил, каждый с 6-20 атомами углерода в арильной части и 1-28 атомами углерода в алкильной части,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил, который может содержать в качестве заместителей  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил, галоген,  $C_1$ - $C_{28}$ -алкоксил, силил или меркаптил,

а является целым числом от 1 до 6 и

z является целым числом от 0 до 5,

d соответствует разности a-z, но d больше или равен 1.

Особенно пригодные катионы представляют собой катионы карбония, оксония и сульфония, а также катионные комплексы переходных металлов. Следует особенно упомянуть трифенилметильный катион, катион серебра и 1,1'-

диметилферроценильный катион. Предпочтительно, чтобы они имели некоординирующиеся противоионы, в частности соединения бора, которые также упомянуты в WO 91/09882, предпочтительно тетраakis(пентафторфенил)борат.

Соли с некоординирующимися анионами можно также получить, комбинируя соединения бора или алюминия, например алюминийалкил, со вторым соединением, которое может реагировать с образованием связи между двумя или более атомами бора или алюминия, например с водой, и третьим соединением, которое образует с соединением бора или алюминия ионизируемое ионное соединение, например трифенилхлорметан, или необязательно с основанием, предпочтительно с органическим азотсодержащим основанием, например амином, производным анилина или азотсодержащим гетероциклом. Кроме того, можно добавить четвертое соединение, которое также реагирует с соединением бора или алюминия, например пентафторфенол.

Ионные соединения, содержащие брэнстедовские кислоты в качестве катионов, предпочтительно содержат некоординирующиеся противоионы. Особенное предпочтение отдается таким брэнстедовским кислотам, как протонированный амин или производные анилина. Предпочтительными катионами являются N,N-диметиланилиний, N,N-диметилциклогексиламмоний и N,N-диметилбензиламмоний, а также производные этих последних.

В качестве активаторов (С) также пригодны соединения, содержащие анионные борсодержащие гетероциклы, как описано в WO 9736937, в частности боратбензолы диметиланилиния или боратбензолы трифенилметила.

Предпочтительные ионные соединения (С) содержат бораты, которые содержат по меньшей мере два перфторированных арильных радикала. Особенное предпочтение отдается тетраakis(пентафторфенил)борату N,N-диметиланилиния и в особенности тетраakis(пентафторфенил)борату N,N-диметилциклогексиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борату N,N-диметилбензиламмония или

тетракиспентафторфенилборату трифенилметила.

Возможно также, что два или больше боратных аниона соединятся друг с другом, как в дианионе  $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ , или боратные анионы могут быть связаны через мостик с соответствующей функциональной группой на поверхности носителя.

Другие подходящие активаторы (С) указаны в WO 00/31090.

Количество незаряженных сильных льюисовских кислот, ионных соединений, содержащих катионы льюисовских кислот, или ионных соединений, содержащих в качестве катионов брэнстедовские кислоты, предпочтительно составляет от 0,1 до 20 экв., более предпочтительно 1-10 экв. и особенно предпочтительно 1-2 экв. в расчете на комплекс переходного металла (А) или комплекс железа (В).

Подходящие активаторы (С) также включают бор-алюминиевые соединения, например ди[бис(пентафторфенилборокси)]метилалан. Примеры таких бор-алюминиевых соединений раскрыты в WO 99/06414.

Можно также использовать смеси всех вышеуказанных активаторов (С).

Предпочтительные смеси содержат алюмоксаны, в частности метилалюмоксан, и ионное соединение, в частности содержащее тетракис(пентафторфенил)боратный анион, и/или незаряженную сильную льюисовскую кислоту, в частности трис(пентафторфенил)боран или бороксин.

Как комплекс переходного металла (А), так и комплекс железа (В) и активаторы (С) предпочтительно использовать в растворе, предпочтительно в ароматическом углеводороде с 6-20 атомами углерода, в частности в ксилолах, толуоле, пентане, гексане, гептане или их смесях.

Другая возможность заключается в использовании активатора (С), который одновременно может служить носителем (D). Такие системы получают, например, из неорганического оксида, обработанного алкоксидом циркония с последующим хлорированием, например, тетрахлоридом углерода. Получение таких систем описано, например, в WO 01/41920.

Особенно предпочтительны комбинации предпочтительных вариантов (С) с предпочтительными вариантами (А) и/или (В).

В качестве общего активатора (С) для компонентов катализатора (А) и (В) предпочтительно использовать алюмоксан. В качестве активатора (С) для гафноценов (А2) предпочтительной является комбинация солеобразных соединений с катионом общей формулы (XIII), в частности N,N-диметиланилиний тетракис(пентафторфенил)боратом, N,N-диметилциклогексиламмоний тетракис(пентафторфенил)боратом, N,N-диметилбензиламмоний тетракис(пентафторфенил)боратом или тритил тетракиспентафторфенилборатом, в частности в комбинации с алюмоксаном как активатором (С) для комплекса железа (В).

Другим особенно применимым активатором (С) являются продукты реакции соединений алюминия формулы (XII) с перфторированными спиртами и фенолами.

Для процессов полимеризации в газовой фазе или в суспензии комплексы переходного металла (А) и комплекс железа (В) часто лучше использовать в виде твердого вещества, т.е. нанесенными на твердый носитель (D). Кроме того, нанесенные комплексы обладают высокой производительностью. Поэтому комплексы переходных металлов (А) и/или комплекс железа (В) могут быть необязательно иммобилизованы на органическом или неорганическом носителе (D) и используются в полимеризации в нанесенной форме. Это позволяет, например, избежать отложений в реакторе и регулировать морфологию полимера. Предпочтительными носителями

являются силикагель, хлорид магния, оксид алюминия, мезопористые вещества, алюмосиликаты, гидроталькиты и органические полимеры, такие как полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен или полимеры с полярными функциональными группами, например сополимеры этилена и акриловых эфиров, акролеина или винилацетата.

Особенное предпочтение отдается каталитической системе, содержащей по меньшей мере один комплекс переходного металла (А), по меньшей мере один комплекс железа (В), по меньшей мере один активатор (С) и по меньшей мере один носитель (D).

Предпочтительная каталитическая композиция согласно данному изобретению содержит один или более носителей. Можно наносить как компонент с переходным металлом (А), так и комплекс железа (В), либо может быть нанесен только один из двух компонентов. В предпочтительном варианте нанесены оба компонента - (А) и (В). В этом случае два компонента (А и В) могут быть на разных носителях или вместе на одном носителе. Предпочтительно наносить компоненты (А) и (В) на один и тот же носитель, чтобы быть уверенным в относительно близком пространственном расположении разных каталитических центров и, следовательно, в хорошем смешении разных образующихся полимеров.

При приготовлении каталитических систем изобретения предпочтение отдается иммобилизации одного из компонентов - (А) и одного из компонентов - (В) и/или активатора (С) или носителя (D) путем физической адсорбции или с помощью химической реакции, т.е. путем ковалентного связывания компонентов с реакционноспособными группами на поверхности носителя.

Порядок, в котором объединяют носитель D), комплекс переходного металла (А), комплекс железа (В) и активаторы (С), не важен. После отдельных стадий различные промежуточные вещества можно промывать подходящими инертными растворителями, такими как алифатические или ароматические углеводороды.

Комплекс переходного металла (А), комплекс железа (В) и активатор (С) можно иммобилизовать независимо один от другого, например последовательно или одновременно. Таким образом, носитель (D) можно сначала привести в контакт с активатором или активаторами (С) либо можно сначала привести носитель (D) в контакт с комплексом переходного металла (А) и/или комплексом железа (В).

Возможна предварительная активация комплекса переходного металла (А) с помощью одного или более активаторов (С) до смешения с носителем (D). Железосодержащий компонент можно, например, привести в контакт одновременно с комплексом переходного металла (А) вместе с активатором (С) либо можно его предварительно активировать отдельно с помощью активатора (С). Предварительно активированный комплекс железа (В) можно наносить на носитель до или после нанесения предварительно активированного комплекса переходного металла (А). В одном возможном варианте комплекс переходного металла (А) и/или комплекс железа (В) можно готовить в присутствии носителя. Другим способом иммобилизации является предварительная полимеризация каталитической системы в присутствии носителя или без него.

Иммобилизацию обычно проводят в инертном растворителе, который после иммобилизации можно удалить фильтрацией или испарением. После отдельных стадий твердое вещество можно промыть подходящими инертными растворителями, например алифатическими или ароматическими углеводородами, и высушить. Однако можно также применять и влажный нанесенный катализатор.

В предпочтительном способе приготовления нанесенной каталитической системы

по меньшей мере один комплекс железа (В) приводят в контакт с активатором (С) и затем смешивают с дегидратированным или пассивированным носителем (D).  
Комплекс переходного металла (А) также приводят в контакт по меньшей мере с одним активатором (С) в подходящем растворителе, предпочтительно с образованием растворимого продукта реакции, аддукта или смеси. Полученный таким образом препарат затем смешивают с иммобилизованным комплексом железа, который используют сразу или после удаления растворителя, и затем растворитель полностью или частично удаляют. Полученную нанесенную каталитическую систему предпочтительно сушат, чтобы убедиться, что весь или большая часть растворителя удалена из пор носителя. Нанесенный катализатор предпочтительно получают в виде сыпучего порошка. Примеры промышленного воплощения указанного способа описаны в WO 96/00243, WO 98/40419 или WO 00/05277. Другой предпочтительный вариант включает получение сначала активатора (С) на носителе (D) и затем контактирование этого нанесенного соединения с комплексом переходного металла (А) и комплексом железа (В).

В качестве носителя (D) предпочтительно использовать мелко раздробленные носители, которые могут быть любыми органическими или неорганическими веществами. В частности носитель (D) может быть пористым носителем типа талька, чешуек силиката или монтмориллонита, слюдой или неорганическим оксидом или мелко раздробленным порошком полимера (например, полиолефина или полимера с полярными функциональными группами).

Используемые носители имеют удельную поверхность в интервале от 10 до 1000 м<sup>2</sup>/г, объем пор в интервале от 0,1 до 5 мл/г и средний размер частиц от 1 до 500 мкм. Предпочтение отдается носителям с удельной поверхностью в интервале от 50 до 700 м<sup>2</sup>/г, объемом пор в интервале от 0,4 до 3,5 мл/г и средним размером частиц в интервале от 5 до 350 мкм. Особенно предпочтительны носители с удельной поверхностью в интервале от 200 до 550 м<sup>2</sup>/г, объемом пор в интервале от 0,5 до 3,0 мл/г и средним размером частиц от 10 до 150 мкм.

Комплекс переходного металла (А) предпочтительно используют в таком количестве, чтобы в конечной каталитической системе концентрация переходного металла в комплексе переходного металла (А) составляла от 1 до 200 мкмоль, предпочтительно от 5 до 100 мкмоль и особенно предпочтительно от 10 до 70 мкмоль на грамм носителя (D). Комплекс железа (В) предпочтительно используют в таком количестве, чтобы в конечной каталитической системе концентрация железа в комплекса железа (В) составляла от 1 до 200 мкмоль, предпочтительно от 5 до 100 мкмоль и особенно предпочтительно от 10 до 70 мкмоль на грамм носителя (D).

Неорганический носитель можно подвергнуть термообработке, например, для удаления адсорбированной воды. Такую сушку обычно проводят при температурах в интервале от 50 до 1000°C, предпочтительно от 100 до 600°C, причем предпочтительно проводить сушку при температурах от 100 до 200°C при пониженном давлении и/или в инертном газе (например, азоте), или неорганический носитель можно прокалить при температурах от 200 до 1000°C для получения нужной структуры твердого вещества и/или нужной концентрации ОН-групп на поверхности. Носитель можно также обработать химически с помощью обычных поглотителей влаги, такими как металлалкилы, предпочтительно алюминийалкилы, хлорсиланы или SiCl<sub>4</sub>, или еще метилалюмоксаном. Соответствующие способы обработки описаны, например, в WO 00/31090.

Неорганический носитель можно также химически модифицировать. Например,

обработка силикагеля с помощью  $\text{NH}_4\text{SiF}_6$  или других фторирующих реагентов ведет к фторированию поверхности силикагеля, а обработка силикагелей силанами, содержащими азот-, фтор- или серусодержащие группы, ведет к соответственно модифицированным поверхностям силикагелей.

Можно также использовать органические носители, например порошки мелко раздробленного полиолефина (например, полиэтилена, полипропилена или полистирола), и предпочтительно, чтобы они перед использованием были очищены от адсорбированной воды, остатков растворителей или других примесей и высушены.

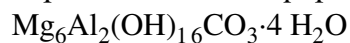
Можно также использовать функционализированные полимерные носители, например носители на основе полистирола, полиэтилена, полипропилена или полибутилена; с помощью функциональных групп такого носителя, например аммонийных или гидроксильных, может быть иммобилизован по меньшей мере один из компонентов катализатора. Можно также использовать смеси полимеров.

Неорганические оксиды, пригодные в качестве носителя (D), можно найти среди оксидов элементов 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 и 16 групп Периодической таблицы элементов. Примеры предпочтительных оксидов для использования в качестве носителей включают диоксид кремния, оксид алюминия и смешанные оксиды кальция, алюминия, кремния, магния или титана, а также смеси соответствующих оксидов. Другими неорганическими оксидами, которые можно использовать по отдельности или в комбинации с указанными выше предпочтительными оксидными носителями, являются, например,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  или их смеси.

Другими предпочтительными неорганическими носителями являются неорганические галогениды, например  $\text{MgCl}_2$ , или карбонаты, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , сульфаты, например  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , нитраты, например  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

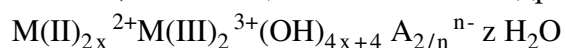
В качестве носителей (D) для катализаторов полимеризации олефинов предпочтительными являются силикагели, поскольку из них можно приготовить носители с частицами нужных размеров и нужной структуры. Было установлено, что особенно пригодны для этой цели высушенные распылением силикагели, представляющие собой сферические агломераты сравнительно малых гранул, т.е. первичных частиц. Перед использованием силикагели можно сушить и/или прокалывать.

Другими предпочтительными носителями (D) являются гидроталькиты и прокаленные гидроталькиты. В минералогии гидроталькитом называют природный минерал с идеальной формулой



и со структурой типа структуры брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Брусит кристаллизуется в виде чешуек, в которых ионы металла находятся в октаэдрических пустотах между двумя слоями плотноупакованных гидроксильных ионов, причем занятым является только каждый второй слой октаэдрических пустот. В гидротальките некоторые ионы магния заменены на ионы алюминия, в результате чего пакет слоев приобретает положительный заряд. Он уравнивается анионами, которые расположены между слоями вместе с молекулами кристаллизационной воды.

Такие слоистые структуры присутствуют не только в гидроксидах магния-алюминия, но вообще в смешанных гидроксидах металлов общей формулы



со слоистой структурой, в которых  $\text{M}(\text{II})$  является двухвалентным металлом, например  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ca}$  и/или  $\text{Fe}$ , а  $\text{M}(\text{III})$  представляет собой

трехвалентный металл, например Al, Fe, Co, Mn, La, Ce и/или Cr,  $x$  является числом от 0,5 до 10 с шагом 0,5,  $A$  представляет собой анион в междоузлиях и  $n$  представляет заряд аниона в междоузлии, который может быть от 1 до 8, обычно от 1 до 4, и  $z$  является целым числом от 1 до 6, в частности от 2 до 4. Возможными анионами в междоузлиях являются органические анионы, например анионы алкоксидов, сульфатов алкиловых эфиров, сульфатов ариловых эфиров или сульфатов гликолевых эфиров, неорганические анионы, например, в частности, карбонат, бикарбонат, нитрат, хлорид, сульфат или  $V(OH)_4^-$ , или анионы полиоксометаллатов, например  $Mo_7O_{24}^{6-}$  или  $V_{10}O_{28}^{6-}$ . Однако возможна и смесь нескольких таких анионов.

Соответственно для целей настоящего изобретения все такие смешанные гидроксиды металлов со слоистой структурой следует рассматривать как гидроталькиты.

Прокаленные гидроталькиты можно получить из гидроталькитов прокаливанием, т.е. нагреванием, с помощью которого *inter alia* можно установить нужное содержание гидроксильных групп. Кроме того, при этом также изменяется кристаллическая структура. Прокаленные гидроталькиты, используемые согласно данному изобретению, получают при температурах выше 180°C. Предпочтительно прокаливать в течение 3-24 час при температурах от 250°C до 1000°C, в частности от 400°C до 700°C. Можно пропускать над твердым веществом воздух или инертный газ или прокаливать в вакууме.

При нагревании природные или синтетические гидроталькиты первым делом теряют воду, т.е. высушиваются. При дальнейшем нагревании, т.е. при реальном прокаливании, гидроксиды металлов превращаются в оксиды металлов в результате удаления гидроксильных групп и междоузельных анионов; однако OH-группы или междоузельные анионы, такие как карбонаты, в прокаленных гидроталькитах могут еще оставаться. Мерой этого являются потери при прокаливании. Так называют потери массы образца, который нагревают в две стадии: сначала в течение 30 мин при 200°C в сушильном шкафу и затем в течение 1 час при 950°C в муфельной печи.

Таким образом, прокаленные гидроталькиты, используемые в качестве компонента (D), являются смешанными оксидами двухвалентного и трехвалентного металлов M(II) и M(III), причем мольное соотношение между M(II) и M(III) обычно находится в интервале от 0,5 до 10, предпочтительно от 0,75 до 8 и особенно от 1 до 4. Кроме того, также могут присутствовать нормальные количества примесей, например Si, Fe, Na, Ca или Ti, а также хлоридов и сульфатов.

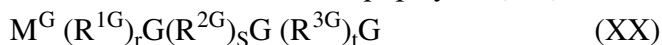
Предпочтительные прокаленные гидроталькиты (D) представляют собой смешанные оксиды, в которых M(II) является магнием и M(III) алюминием. Такие смешанные оксиды алюминия-магния получают от Condea Chemie GmbH (теперь Sasol Chemie), Hamburg, под торговой маркой Puralox Mg.

Предпочтение отдается прокаленным гидроталькитам, в которых структурная перестройка завершена или практически завершена. Прокаливание, т.е. структурное превращение, можно подтвердить, например, с помощью дифрактограмм.

Гидроталькиты, прокаленные гидроталькиты или силикагели обычно используют в виде мелко раздробленных порошков со средним диаметром частиц D50 от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 150 мкм, особенно предпочтительно от 15 до 100 мкм и в особенности от 20 до 70 мкм и обычно с объемом пор от 0,1 до 10 см<sup>3</sup>/г, предпочтительно от 0,2 до 5 см<sup>3</sup>/г и величиной удельной поверхности от 30 до 1000 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно от 50 до 800 м<sup>2</sup>/г и в особенности от 100 до 600 м<sup>2</sup>/г. Комплекс

переходного металла (А) предпочтительно использовать в таком количестве, чтобы в конечной каталитической системе концентрация переходного металла в комплексе переходного металла (А) составляла от 1 до 100 мкмоль, предпочтительно от 5 до 80 мкмоль и особенно предпочтительно от 10 до 60 мкмоль на 1 г носителя (D).

Каталитическая система может также содержать дополнительный компонент (Е) - соединение металла общей формулы (XX),



в которой

$M^G$  представляет собой Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, бор, алюминий, галлий, индий, таллий, цинк, в особенности Li, Na, K, Mg, бор, алюминий или Zn,

$R^{1G}$  представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил или арилалкил, каждый с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,

$R^{2G}$  и  $R^{3G}$ , каждый, представляют собой водород, галоген,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил или алкоксил, каждый с 1-20 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части или алкоксил вместе с  $C_1$ - $C_{10}$ -алкилом или  $C_6$ - $C_{15}$ -арилом,

$r^G$  является целым числом от 1 до 3

и

$s^G$  и  $t^G$  представляют собой целые числа от 0 до 2, причем сумма  $r^G + s^G + t^G$  соответствует валентности  $M^G$ ,

причем компонент (Е) обычно не идентичен компоненту (С). Можно также использовать смеси разных соединений металлов формулы (XX).

Среди соединений металлов общей формулы (XX) предпочтительными являются соединения, в которых  $M^G$  является литием, магнием, бором или алюминием и  $R^{1G}$  представляет собой  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил.

Особенно предпочтительными соединениями металлов формулы (XX) являются метиллитий, этиллитий, н-бутиллитий, метилмагнийхлорид, метилмагнийбромид, этилмагнийхлорид, этилмагнийбромид, бутилмагнийхлорид, диметилмагний, диэтилмагний, дибутилмагний, н-бутил-н-октилмагний, н-бутил-н-гептилмагний, в особенности н-бутил-н-октилмагний, три-н-гексилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, триэтилалюминий, диметилалюминийхлорид, диметилалюминийфторид, метилалюминийдихлорид, метилалюминийсесквихлорид, диэтилалюминийхлорид и триметилалюминий и их смеси. Можно использовать также продукты неполного гидролиза алюминийалкилов с помощью спиртов.

При использовании соединения металла (Е) оно предпочтительно присутствует в каталитической системе в таком количестве, чтобы мольное соотношение  $M^G$  в формуле (XX) и суммы переходных металлов в комплексе переходного металла (А) и комплексе железа (В) составляло от 3000:1 до 0,1:1, предпочтительно от 800:1 до 0,2:1 и особенно предпочтительно от 100:1 до 1:1.

В целом соединение металла (Е) общей формулы (XX) используют в качестве компонента каталитической системы полимеризации или сополимеризации олефинов. Здесь соединение металла (Е) можно использовать, например, для получения твердого катализатора, содержащего носитель (D), и/или добавлять во время полимеризации или непосредственно перед полимеризацией. Используемые соединения металла (Е) могут быть одинаковыми или различными. Возможно также, особенно когда твердый катализатор не содержит активатора (С), чтобы каталитическая система содержала

кроме твердого катализатора один или более активаторов (С), которые идентичны или отличаются от соединений (Е), присутствующих в твердом катализаторе.

5 Компонент Е можно ввести в реакцию с компонентами (А), (В) и необязательно (С) и (D) в любом порядке. Компонент (А), например, можно ввести в контакт с компонентами (С) и/или (D) до или после контакта с полимеризуемыми олефинами. Возможна также предварительная активация с помощью одного или более компонентов (С) до смешения с олефинами и последующее добавление того же или другого компонента (С) и/или (D) после того, как эту смесь привели в контакт с олефином. Предварительную активацию обычно проводят при температурах 10-100°C, предпочтительно при 20-80°C.

В другом предпочтительном варианте твердый катализатор готовят из компонентов (А), (В), (С) и (D), как описано выше, и приводят в контакт с компонентом (Е) во время, в начале или непосредственно перед полимеризацией.

15 Предпочтительно сначала осуществить контакт (Е) с  $\alpha$ -олефином, который полимеризуют, и затем добавить твердый катализатор, содержащий компоненты (А), (В), (С) и (D), как описано выше.

В еще одном предпочтительном варианте носитель (D) сначала приводят в контакт с компонентом (Е), с компонентами (А) и (В) и затем с активатором (С), а затем поступают так, как описано выше.

20 Возможен также такой вариант, при котором вначале каталитическую систему используют для предварительной полимеризации с  $\alpha$ -олефинами, предпочтительно с линейными алкенами  $C_2-C_{10}$  и, в частности, с этиленом или пропиленом, а полученный предварительно заподимеризованный твердый катализатор далее используют в реальной полимеризации. Массовое соотношение твердого катализатора, использованного для предварительной полимеризации, и мономера, полимеризуемого в его присутствии, обычно находится в интервале от 1:0,1 до 1:1000, предпочтительно от 1:1 до 1:200.

30 Кроме того, в ходе приготовления каталитической системы или после приготовления можно добавлять небольшое количество олефина, предпочтительно  $\alpha$ -олефина, например винилциклогексана, стирола или фенилдиметилвинилсилана, в качестве модифицирующего компонента, а также антистатик или подходящее инертное соединение, например воск или масло. Мольное соотношение добавок и суммы соединения переходного металла (А) и комплекса железа (В) обычно составляет от 1:1000 до 1000:1, предпочтительно от 1:5 до 20:1.

40 Каталитическая композиция или каталитическая система данного изобретения подходит для получения полиэтилена данного изобретения, который имеет ряд преимуществ при использовании и переработке.

Для получения полиэтилена данного изобретения этилен полимеризуют, как описано выше, вместе с  $\alpha$ -олефинами, содержащими 3-12 атомов углерода.

45 В способе сополимеризации данного изобретения этилен полимеризуют вместе с  $\alpha$ -олефинами, содержащими 3-12 атомов углерода. Предпочтительными  $\alpha$ -олефинами являются линейные или разветвленные  $C_2-C_{10}$ -алкены, например этилен, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, или разветвленные  $C_2-C_{10}$ -1-алкены, например 4-метил-1-пентен. Особенно предпочтительными  $\alpha$ -олефинами являются  $C_4-C_{12}$ -1-алкены, в частности линейные  $C_6-C_{10}$ -1-алкены. Можно также полимеризовать смеси разных  $\alpha$ -олефинов. Предпочтение отдается полимеризации по меньшей мере одного олефина, выбранного из группы, состоящей из этилена, пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена и 1-децена. Особенно

предпочтительно использовать смеси мономеров, содержащие по меньшей мере 50 мол. % этилена.

Полимеризацию этилена вместе с  $\alpha$ -олефинами можно проводить всеми известными в промышленности способами при температурах в интервале от  $-60$  до  $350^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $0$  до  $200^{\circ}\text{C}$  и особенно предпочтительно от  $25$  до  $150^{\circ}\text{C}$  при давлениях от  $0,5$  до  $4000$  бар, предпочтительно от  $1$  до  $100$  бар и особенно предпочтительно от  $3$  до  $40$  бар. Полимеризацию можно проводить известным способом в объеме, в суспензии, в газовой фазе или в сверхкритической среде в обычных реакторах, используемых для полимеризации олефинов. Ее можно проводить в периодическом режиме или предпочтительно в непрерывном режиме в одну или более стадий. Можно проводить полимеризацию при высоком давлении в трубчатых реакторах или в автоклавах, в растворе, в суспензии, газофазными способами при перемешивании и в газовой фазе в кипящем слое.

Обычно полимеризацию проводят при температурах в интервале от  $-60$  до  $350^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в интервале от  $20$  до  $300^{\circ}\text{C}$  и при давлениях от  $0,5$  до  $4000$  бар. Среднее время контакта обычно составляет от  $0,5$  до  $5$  час, предпочтительно от  $0,5$  до  $3$  час. Оптимальные интервалы давления и температуры для проведения полимеризации обычно зависят от способа полимеризации. В случае полимеризации при высоком давлении, которое обычно составляет от  $1000$  до  $4000$  бар, в частности от  $2000$  до  $3500$  бар, температуры полимеризации, как правило, устанавливают высокими. Оптимальные интервалы температур для полимеризации при высоком давлении составляют от  $200$  до  $320^{\circ}\text{C}$ , в частности от  $220$  до  $290^{\circ}\text{C}$ . В случае полимеризации при низком давлении обычно устанавливают температуру по меньшей мере на несколько градусов ниже температуры размягчения полимера. В частности в этих способах полимеризации устанавливают температуры от  $50$  до  $180^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $70$  до  $120^{\circ}\text{C}$ . Полимеризацию в суспензии проводят предпочтительно в инертном углеводороде, например в изобутане или в смеси углеводородов, либо в среде самих мономеров. Температуры полимеризации обычно находятся в интервале от  $-20$  до  $115^{\circ}\text{C}$ , а давление в интервале от  $1$  до  $100$  бар. Содержание твердого вещества в суспензии обычно составляет от  $10$  до  $80\%$ . Полимеризацию можно проводить или периодически, например, в автоклавах с перемешиванием, или непрерывно, например, в трубчатых реакторах, предпочтительно в реакторах с циркуляцией. Особенно предпочтительно использовать способ Phillips PF, как описано в US-A 3242150 и US-A 3248179. Газофазную полимеризацию обычно проводят в интервале от  $30$  до  $125^{\circ}\text{C}$  при давлениях от  $1$  до  $50$  бар.

Среди приведенных выше способов полимеризации особенно предпочтительной является газофазная полимеризация, в частности газофазная полимеризация в реакторах с кипящим слоем, полимеризация в растворе и полимеризация в суспензии, в частности в реакторах с циркуляцией и в аппаратах с мешалкой. Газофазную полимеризацию можно также проводить в конденсированной или сверхконденсированной фазе, в которой часть циркулирующего газа охлаждают до температуры ниже точки росы и подают обратно в реактор в виде двухфазной смеси. Кроме того, можно использовать многозонный реактор, в котором две зоны полимеризации связаны друг с другом и полимер много раз пропускают через эти две зоны по очереди. В этих двух зонах можно устанавливать разные условия полимеризации. Такой реактор описан, например, в WO 97/04015. Разные или идентичные способы полимеризации при желании можно объединять в ряд с

образованием каскада полимеризации, например, как в способе Hostalen®. Возможно также параллельное расположение реакторов для двух или более идентичных или различных способов. Более того, при полимеризации можно использовать регуляторы молекулярной массы, например водород, или обычные добавки, такие как антистатик. Для получения высокой доли винильных групп полимеризацию предпочтительно проводить в присутствии пониженных количеств водорода или в его отсутствие.

Полимеризацию предпочтительно проводить в одном реакторе, в частности в газофазном реакторе. Полимеризация этилена с  $\alpha$ -олефинами, содержащими 3-12 атомов углерода, в присутствии катализатора данного изобретения приводит к полиэтилену настоящего изобретения. Порошок полиэтилена, выгруженный прямо из реактора, является высокооднородным, так что в отличие от случая каскадных процессов здесь для получения гомогенного продукта не нужна последующая экструзия.

Получение полимерных смесей путем равномерного перемешивания отдельных компонентов, например экструзией с плавлением в экструдере или в смесителе (см., например, "Polymer Blends" в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, 1998, Electronic Release), часто связано с определенными трудностями. Вязкости расплавов высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов двойной смеси полиэтиленов сильно различаются. При обычных температурах, при которых готовят смеси (примерно 190-210°C), низкомолекулярный компонент является жидким, а высокомолекулярный компонент только слегка размягчается (образуется так называемая «чечевичная похлебка»). Поэтому равномерное перемешивание двух компонентов очень затруднено. Кроме того, известно, что высокомолекулярный компонент может легко разрушаться под действием тепловой нагрузки и сдвиговых напряжений в экструдере, что отрицательно влияет на свойства смеси. Поэтому качество смешения таких полиэтиленовых смесей часто оказывается неудовлетворительным.

Качество смешения порошка полиэтилена, выгруженного непосредственно из реактора, можно проверить путем изучения тонкого слоя («микротомного среза») образца в оптическом микроскопе. Неоднородности проявляются в виде крупинки или «белых пятен». Крупинки или «белые пятна» представляют собой в основном высокомолекулярные вязкие частицы в массе низкомолекулярного полимера (см., например, U. Burkhardt и др. в "Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften", VDI-Verlag, Dusseldorf 1995, p.71). Такие включения могут достигать размера до 300 мкм, приводя к растрескиванию и хрупкому разрушению компонентов. Чем выше качество смешения полимеров, тем реже встречаются и меньше по размеру наблюдаемые включения. Качество смешения полимера определяется количественно по ISO 13949. По этому способу измерения готовят микротомный срез образца полимера, определяют число и размер этих включений и оценивают качество смешения полимера по установленной схеме испытаний.

Важным применением бимодальных полиэтиленов является их использование для производства напорных труб для транспортировки газа, питьевой воды и сточных вод. Напорные полиэтиленовые трубы все более вытесняют металлические трубы. Для такого применения важно, чтобы труба имела долгий срок службы без старения и опасного растрескивания. Даже малые трещинки или царапины в напорной трубе могут увеличиваться даже при низком давлении и вести к растрескиванию, причем этот процесс может ускоряться при повышении температуры и/или под действием

агрессивных химических сред. Поэтому чрезвычайно важно по возможности уменьшать число и размер трещин в трубе, например крупинок или «белых пятен».

Получение полиэтилена данного изобретения в реакторе уменьшает затраты энергии, не требует последующего перемешивания и позволяет регулировать молекулярно-массовое распределение и образование в разных полимерах фракций с различной молекулярной массой. Кроме того, достигается хорошее смешение разных видов полиэтилена.

#### Краткое описание чертежей

Фигуры 1-4 представляют схематическое изображение всех стадий теста на устойчивость к растрескиванию под нагрузкой для полиэтилена данного изобретения;

Фигура 5 показывает поперечное сечение и соответственно вид сверху измерительной ячейки, используемой для проведения указанного теста на устойчивость к растрескиванию под нагрузкой.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение без ограничения объема изобретения.

Приведенные измеренные значения определяли следующим образом.

Образцы для ЯМР анализа помещали в трубки в атмосфере инертного газа и при необходимости расплавляли. Сигналы от растворителя служили внутренним стандартом для спектров  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, и значения химических сдвигов выражали в шкале относительно ТМС.

Содержание винильных групп определяют методом ИК-спектроскопии согласно ASTM D 6248-98. Содержание винильных групп в 20 мас.% полиэтилене с самыми низкими молекулярными массами определяют по методу Holtrup, как описано в W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977), в сочетании с методом ИК согласно ASTM D 6248-98.

Число разветвлений/1000 атомов углерода определяют методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР, как описано в James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989), и относят к общему содержанию  $\text{CH}_3$ -групп/1000 атомов углерода, включая концевые группы. Число боковых цепей, более длинных, чем  $\text{CH}_3$ , и особенно этильных, бутильных и гексильных разветвлений боковых цепей/1000 атомов углерода за исключением концевых групп определяют аналогичным образом.

Степень разветвления в отдельных полимерных фракциях определяют методом Holtrup (W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977)) в сочетании с  $^{13}\text{C}$  ЯМР, как описано в James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989).

Плотность [ $\text{г/см}^3$ ] определяли согласно ISO 1183.

Молекулярно-массовое распределение и полученные на его основе значения  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_w/M_n$  определяли методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии на приборе WATERS 150 C по методу DIN 55672, используя последовательность колонок: 3x SHODEX AT 806 MS, 1x SHODEX UT 807 и 1x SHODEX AT-G, в следующих условиях: растворитель 1,2,4-трихлорбензол (стабилизированный 0,025 мас.% 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом), скорость потока 1 мл/мин, объем пробы 500 мкл, температура 135°C, калибровка по PE Standards. Оценку проводили с использованием WIN-GPC.

TREF анализ проводили в следующих условиях: растворитель 1,2,4-трихлорбензол, скорость потока 1 мл/мин, скорость нагрева 1 С/мин, количество полимера 5-10 мг, носитель - кизельгур.

Для целей настоящего изобретения выражение «HLM1» относится, как общепринято, к термину «скорость потока расплава под высокой нагрузкой» и всегда определяется при 190°C при нагрузке 21,6 кг (190°C/21,6 кг) согласно ISO 1133.

Значения CDBI определяли, как описано в WO-A-93/03093.

5 Устойчивость к растрескиванию под нагрузкой ESCR измеряли при 50°C на образцах в форме круглого диска (диаметр 38 мм, толщина (высота) 1 мм, насечен с одной стороны бороздкой длиной 20 мм и глубиной 0,2 мм), которые погружали в 5% раствор лютензола при давлении 3 бар. Измеряли время до образования трещин (в 10 часах). Образцы для испытаний готовили на лабораторном прессе URH 30 с масляным гидравлическим приводом в лаборатории WERNER&PFLEIDERER. Пресс-форма показана на фигуре 1. На пуансон пресс-формы помещают квадратный кусок пленки Hostafan или целлофана (l=210 мм, толщина 0,02 мм), в середину на него помещают примерно 12-18 г образца полимера; другой кусок пленки помещают 15 сверху и покрывают плоской матрицей. Обе металлические детали должны быть расположены одна над другой с высокой точностью. Образцы прессуют при 180°C, давлении 50 бар в течение 5 мин и затем при 200 бар в течение 30 мин. Полимерную пластинку вынимают из пресс-формы, удаляют выступающую часть и вытягивают из 20 образца обе пленки. После выдерживания по меньшей мере в течение суток из прессованной пластинки (h=1 мм) выдавливают штамповкой пять дисков толщиной 1 мм  $\pm$  0,05 мм с помощью полого пуансона (d=38 мм). Толщину проверяют заранее во многих точках. Для анализа используют только подходящие по размерам тестовые диски. На диски поочередно наносят насечки с помощью насечного аппарата, 25 действующего с дозированным усилием пуансона, например 1,5 кг. Глубина насечек 200 мкм (фигура 2). Затем диск снова осторожно вынимают из блока.

Измерительную ячейку, пример которой показан на фигуре 5, помещают в держатель и заполняют до верхнего края 5% раствором лютензола из промывной 30 склянки. Образец в виде диска помещают в измерительную ячейку насечкой наружу. Следует позаботиться о том, чтобы весь диск находился в контакте с увлажняющим реагентом. Сверху помещают гайку и плотно ее завинчивают (фигура 3). В пресс-аппарате, показанном на фигуре 4, можно для герметизации использовать азот, давление которого измеряют контактными манометром. Измерительная ячейка 35 закрепляется в пресс-аппарате с помощью защелки. Пресс-аппарат снабжен регулятором уровня, который подает деионизированную воду для замены испаренной, чтобы была уверенность, что в ходе испытания диск образца всегда полностью покрыт раствором с постоянной концентрацией. Диск образца нагружают под 40 давлением 3 бар и запускают счетчик времени (фигура 4). Когда появляется первый признак разрушения, азот утекает через трещину, давление падает и счетчик времени автоматически останавливается. Расчет проводят по среднему времени в часах для пяти образцов.

45 Качество смешения полиэтилена определяют согласно ISO 13949. Готовят шесть микротомных срезов (толщина: >0,060 мм, диаметр: 3-5 мм) из шести разных частей одного и того же образца полиэтилена. Срезы помещают под микроскоп со 100-кратным увеличением и определяют число и размер включений («белых пятен», агломератов, частиц) на площади 0,7 мм<sup>2</sup>. Согласно ISO 13949 включения размером 50 меньше 0,005 мм не принимают во внимание. Согласно классификационной таблице ISO 13949 установлены уровни 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5 или 7 в зависимости от числа и размера включений. Результирующий показатель определяется как среднее арифметическое значений для всех 6 образцов. Чем ниже

этот показатель, тем меньше число включений в полиэтилене и тем выше качество смешения полиэтилена.

Сокращения в приведенной ниже таблице 1:

5	Cat.	Катализатор
	T(poly)	Температура полимеризации
	$M_w$	Средневесовая молекулярная масса
	$M_n$	Среднечисловая молекулярная масса
	Density	Плотность полимера
10	Prod.	Производительность катализатора в г полимера на г катализатора в час

$CH_3/1000C$  означает общее число групп  $CH_3$  на 1000 атомов углерода (включая концевые группы).

15  $CH_3/1000C < 10000$  означает разветвления боковых цепей, более длинных, чем  $CH_3$ , в расчете на 1000C в молекулярных массах, меньших чем 10000 г/моль без концевых групп, в таблицах этильных или бутильных разветвлений боковых цепей.

20  $CH_3/1000C > 10000$  означает разветвления боковых цепей, более длинных, чем  $CH_3$ , на 1000C без концевых групп, в таблицах этильных или бутильных разветвлений боковых цепей.

Polymer ex. означает полимер из примера.

#### Получение индивидуальных компонентов

##### Пример 1

25 Синтез 2-метил-3-(триметилсилилокси)циклопент-2-енона

37,8 г (240 ммоль) гексаметилдисилазана добавили к смеси 7,8 г (70 ммоль) 2-метилциклопентан-1,3-диона и 0,29 г (4,4 ммоль) имидазола и смесь затем нагревали при 120°C в течение 2 час. Смеси дали остыть до комнатной температуры при перемешивании и все летучие компоненты отогнали. После перегонки при 60-63°C и  $3 \times 10^{-3}$  мбар получили 12,7 г (68 ммоль, 98%) 2-метил-3-(триметилсилилокси)циклопент-2-енона в виде бесцветной жидкости.

35  $^1H$ -ЯМР (200,13 МГц,  $CDCl_3$ ): 0,26 (9H, с,  $Me_3Si$ ); 1,52 (3H, с, Me); 2,47-2,34 (4H, м,  $CH_2$ ).

$^1H$  ЯМР (50,1 МГц,  $CDCl_3$ ): 0,0 ( $Me_3Si$ ); 5,3 (Me); 25,6 ( $CH_2$ ); 32,9 ( $CH_2$ ); 120,1 ( $C_{алкен}$ ); 180,9; ( $C_{алкен-OTMS}$ ); 205,9 (C-O).

##### 1.2. Получение 2-метил-3-(8-хинолил)циклопент-2-енона

40 Смесь 38,7 г (186 ммоль) 8-бромхинолина в 250 мл тетрагидрофурана охладили до -80°C и затем добавили 74,4 мл н-бутиллития (2,5M в гексане, 186 ммоль) при перемешивании. Затем смесь перемешивали еще 15 мин и добавили при перемешивании 49,9 г (186 ммоль) 2-метил-3-(триметилсилилокси)циклопент-2-енона. Смеси дали остыть до комнатной температуры при перемешивании и перемешивали еще один час. Затем реакционную смесь гидролизовали смесью 40 г льда и 30 мл концентрированной соляной кислоты и полученную таким образом смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 час. Смеси дали остыть до комнатной температуры при перемешивании и добавили раствор аммиака до установления pH 12. Затем водную фазу отделили от органической фазы и водную фазу дважды проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Органические фазы объединили, сушили над сульфатом магния, профильтровали и растворитель отогнали. Полученный таким образом осадок перегоняли при 119-139°C и  $2 \times 10^{-2}$  мбар и получили 31,1 г (139,3

ммоль, 74,9%) 2-метил-3-(8-хинолил)циклопент-2-енона.

$^1\text{H}$  ЯМР (200,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,69 (3H, т, Me); 2,58 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3,12 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 7,39 (1H, дд,  $\text{H}_3$ ); 7,47-7,60 (2H, м,  $\text{CH}_{\text{хинолил}}$ ); 7,82 (1H, дд,  $\text{CH}_{\text{хинолил}}$ ); 8,16 (1H, дд,  $\text{H}_4$ ); 8,87 (1H, дд,  $\text{H}_2$ ). MS (EI), m/e (%): 223 (8) [ $\text{M}^+$ ]; 195 (32) [ $\text{M}^+-2\text{CH}_2$ ]; 180(100) [ $\text{M}^+-2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ].

### 1.3. Синтез 3-гидрокси-2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентена

Смесь 2,4 г (10,75 ммоль) 2-метил-3-(8-хинолил)циклопент-2-енона и 100 мл тетрагидрофурана охладили до  $-90^\circ\text{C}$  и затем добавили 7,2 мл фениллития (1,8M в циклогексане/диэтиловом эфире, 12,9 ммоль) при перемешивании. Смесь перемешивали при этой температуре еще один час и добавили 1 мл этилацетата. Затем смеси дали нагреться до комнатной температуры при перемешивании, кипятили с обратным холодильником в течение 10 мин и после охлаждения до комнатной температуры добавили 100 мл воды. Затем отделили водную фазу от органической фазы и водную фазу дважды проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Органические фазы объединили, высушили над сульфатом магния, профильтровали и отогнали растворитель. Остаток растворили в 5 мл толуола и затем смешали с 80 мл гексана. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушили. Получили 1,874 г (6,22 ммоль, выход 57,9%) 3-гидрокси-2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентена.

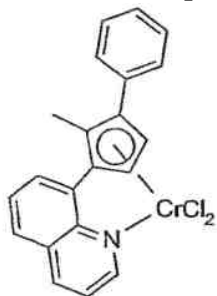
$^1\text{H}$  ЯМР (200,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,48 (3H, м, Me); 2,57 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2,98 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3,2 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4,31 (1H, с, OH); 7,39 (1H, дд,  $\text{H}_3$ ); 7,25-7,81 (9H, м,  $\text{CH}_{\text{хинолил+фенил}}$ ); 8,16 (1H, дд,  $\text{H}_4$ ); 8,88 (1H, дд,  $\text{H}_2$ ).

### 1.4. Синтез 2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентадиена

Смесь 5 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты добавили к раствору 1,717 г (5,7 ммоль) 3-гидрокси-2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентена в 100 мл тетрагидрофурана. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 90 мин и затем добавили раствор аммиака до установления pH 12. Затем отделили водную фазу от органической фазы и водную фазу дважды проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Органические фазы объединили, высушили над сульфатом магния, профильтровали и растворитель отогнали. Полученный остаток перегоняли при  $157-170^\circ\text{C}$  и  $2 \times 10^{-2}$  мбар и получили 1,12 г (3,95 ммоль, 69,3%) 2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентадиена.

$^1\text{H}$  ЯМР (200,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,2 (3H, д, Me); 2,01 (3H, м, Me); 2,10 (3H, м, Me); 3,65 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3,9 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4,78 (1H, с,  $\text{CHMe}$ ); 6,58 (1H, м,  $\text{CpH}$ ); 6,64 (1H, м,  $\text{CpH}$ ); 7,01 (1H, м,  $\text{CpH}$ ); 7,03 (1H, м,  $\text{CpH}$ ); 7,23-7,87 (27H, м,  $\text{CH}_{\text{хинолил+фенил}}$ ); 8,13-8,22 (3H, м,  $\text{H}_4$ ); 8,97-9,05 (3H, м,  $\text{H}_2$ ).

### 1.5. Синтез дихлорида (2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентадиенил)хрома



К раствору 1,09 г (3,85 ммоль) 2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентадиена в 40 мл тетрагидрофурана добавили суспензию 0,157 г (3,85 ммоль) гидрида калия в 20 мл тетрагидрофурана. После этого реакционную смесь перемешивали при комнатной

температуре в течение 6 час и затем добавили к раствору 1,44 г (3,85 ммоль) трихлоротрис-(тетрагидрофуран)хрома в 50 мл тетрагидрофурана при перемешивании. Смесь перемешивали при комнатной температуре еще 12 час, затем растворитель отогнали и остаток промыли 3 раза гексаном и 3 раза толуолом. Растворимые компоненты

5 полученного остатка экстрагировали метилхлоридом и раствор профильтровали. Отогнали из фильтрата растворитель и остаток высушили при пониженном давлении. Получили 0,969 г (2,39 ммоль) дихлорида (2-метил-3-фенил-1-(8-хинолил)циклопентадиенил)хрома (62%).

10  $^1\text{H}$  ЯМР (200,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): -53,3 (1H,  $\text{H}_4$ ); -16,5 (1H,  $\text{H}_{5-7}$ ); 11,2 (3H, Me); 14,8 (1H,  $\text{H}_2$ ); 49,4 (1H,  $\text{H}_3$ ).

MS (EI), m/e (%): 404 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 369 (76) [ $\text{M}^+-\text{Cl}$ ]; 332; (92) [ $\text{M}^+-2\text{HCl}$ ]; 280 (48) [ $\text{M}^+-2\text{HCl}-\text{Cr}$ ].

### 15 Пример 2

2.1. Синтез 3-гидрокси-2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентена

Раствор 3,51 г (15,6 ммоль) 4-бромбензотрифторида в 80 мл тетрагидрофурана охладил до  $-90^\circ\text{C}$  и добавили при перемешивании 6,2 мл н-бутиллития (2,5M в гексане, 15,6 ммоль). После перемешивания при этой температуре в течение 15 мин

20 добавили при перемешивании раствор 2,9 г (13 ммоль) 2-метил-3-(8-хинолил)циклопент-2-енона (см. пример 1.2) в 40 мл тетрагидрофурана. Смесь перемешивали при этой температуре еще один час и затем добавили 1 мл этилацетата. Смеси дали нагреться до комнатной температуры при перемешивании и затем

25 добавили 100 мл воды. Затем водную фазу отделили от органической фазы и водную фазу дважды проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Органические фазы объединили, высушили над сульфатом магния, профильтровали и растворитель отогнали. Остаток растворили в 5 мл толуола и затем смешали с 80 мл гексана. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушили. Получили 2,69 г (7,28 ммоль)

30 3-гидрокси-2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентена. После охлаждения маточного раствора получили вторую фракцию (1,42 г, 3,84 ммоль, общий выход 85,4%).

10  $^1\text{H}$  ЯМР (200,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,42 (3H, м, Me); 2,52 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2,98 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3,18 (1H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4,10 (1H, с, OH); 7,39 (1H, дд,  $\text{H}_3$ ); 7,56-7,84 (7H, м,  $\text{CH}_{\text{хинолил+арил}}$ ); 8,18 (1H, дд,  $\text{H}_4$ ); 8,89 (1H, дд,  $\text{H}_2$ ).

MS (EI), m/e (%): 369 (9) [ $\text{M}^+$ ]; 351 (100) [ $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ ]; 336 (12) [ $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Me}$ ]; 181 (72) [ $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Me}-\text{хинолил}-\text{CH}_2$ ].

40 2.2. Синтез 2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиена

Смесь 5 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты добавили к раствору 3,61 г (9,8 ммоль) 3-гидрокси-2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентена в 100 мл тетрагидрофурана. Смесь перемешивали при

45 комнатной температуре в течение 90 мин и затем добавили раствор аммиака до установления pH 12. Затем водную фазу отделили от органической фазы и водную фазу дважды проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Органические фазы объединили, высушили над сульфатом магния, профильтровали и растворитель отогнали. Полученный остаток перегоняли при  $169-176^\circ\text{C}$  и  $2 \times 10^{-2}$  мбар и

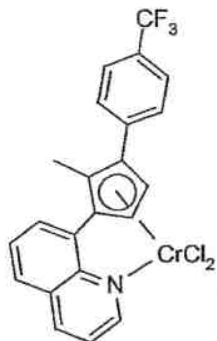
50 получили 2,09 г (5,9 ммоль, 60,2%) 2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиена.

$^1\text{H}$  ЯМР (200,13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,13 (3H, д, Me); 1,97 (3H, м, Me); 2,03 (3H, м, Me); 3,62 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3,87 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4,81 (1H, кв.,  $\text{CHMe}$ ); 6,59 (1H, м,  $\text{CrH}$ ); 6,66 (1H, м,  $\text{CrH}$ );

7,07 (1H, м, СрН); 7,26 (1H, м, СрН); 7,31-7,88 (24H, м, СH<sub>хинолил+арил</sub>); 8,14-8,24 (3H, м, H<sub>4</sub>); 8,93-9,02 (3H, м, H<sub>2</sub>).

MS (EI), m/e (%): 351 (100) [M<sup>+</sup>]; 167 (72) [M<sup>+</sup>-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>].

2.3. Синтез дихлорида 2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиенил)хрома



Раствор 2,09 г (5,95 ммоль) 2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиена в 40 мл тетрагидрофурана добавили к суспензии 0,242 г (5,95 ммоль) гидрида калия в 20 мл тетрагидрофурана. После этого реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 час и затем добавили к раствору 2,23 г (5,95 ммоль) трихлоро-трис-(тетрагидрофуран)хрома в 50 мл тетрагидрофурана при перемешивании. Смесь перемешивали еще 12 час при комнатной температуре, затем растворитель отогнали и остаток промыли 3 раза гексаном и 3 раза толуолом. Полученный остаток проэкстрагировали 3 раза метиленхлоридом и раствор профильтровали. Из объединенных экстрактов с метиленхлоридом удалили растворитель, остаток промыли и высушили при пониженном давлении. Получили 1,58 г (3,34 ммоль) дихлорида (2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиенил)хрома (56,1%).

<sup>1</sup>H ЯМР (200,13 МГц, CDCl<sub>3</sub>): -54,1 (1H, H<sub>4</sub>); -17,1 (1H, H<sub>5</sub>); 13,5 (3H, Me); 14,9 (1H, H<sub>6</sub>); 48,8 (1H, H<sub>3</sub>).

MS (EI), m/e (%): 472 (100) [M<sup>+</sup>]; 437 (82) [M<sup>+</sup>-Cl]; 400 (49) [M<sup>+</sup>-2HCl]; 380 (22) [M<sup>+</sup>-2HCl-Cr-HF]; 348 (23) [M<sup>+</sup>-2HCl-Cr].

#### Пример 4

2,6-Бис[1-(2-хлор-6-метилфенилимино)этил]пиридин получили, как в примере 2 в WO 98/27124, и аналогичным образом ввели в реакцию с хлоридом железа(II); получили дихлорид 2,6-бис[1-(2-хлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), как раскрыто в WO 98/27124.

#### Пример 5

2,6-Бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II) получили по способу Qian и др., Organometallics 2003, 22, 4312-4321. При этом 65,6 г 2,6-диацетилпиридина (0,4 моль), 170 г 2,4-дихлор-6-метиланилина (0,483 моль), 32 г силикагеля типа 135 и 160 г молекулярных сит (4Å) перемешивали в 1500 мл толуола при 80°C в течение 5 час и затем добавили еще 32 г силикагеля типа 135 и 160 г молекулярных сит (4Å). Смесь перемешивали при 80°C еще 8 час, нерастворившееся твердое вещество отфильтровали и дважды промыли толуолом. От полученного фильтрата отогнали растворитель, остаток смешали с 200 мл метанола и затем перемешивали при 55°C в течение 1 час. Образовавшуюся суспензию отфильтровали и полученное твердое вещество промыли метанолом и удалили растворитель. Получили 95 г 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридина с

выходом 47%. Реакцию с хлоридом железа(II) провели, как описано у Qian и др., Organometallics 2003, 22, 4312-4321.

#### Пример 6

5 Дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния можно приобрести в фирме Crompton.

#### Пример 7

Дихлорид [1-(8-хинолил)инденил]хрома(III) получили, как описано в WO 01/12641.

а) Предварительная обработка носителя

10 ХРО-2107, высушенный распылением силикагель от Grace, прокалили при 600°C в течение 6 час.

б) Предварительная обработка носителя

15 ХРО-2107, высушенный распылением силикагель от Grace, прокалили при 600°C в течение 6 час и затем смешали с 3 ммоль MAO на г прокаленного силикагеля и затем удалили растворитель при пониженном давлении.

#### Получение смешанных каталитических систем

#### Пример 8

20 Смесь 632 мг (1,042 ммоль) дихлорид 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), 4,38 г (8,903 ммоль) дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния и 188 мл MAO (4,75М в толуоле, 895 ммоль) перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем добавили при перемешивании к 147,9 г предварительно обработанного носителя а) и смесь перемешивали при комнатной температуре еще 2 час (Fe+Hf:Al=1:90). Твердое  
25 вещество сушили при пониженном давлении до сыпучего состояния. Получили 310,4 г катализатора, содержавшего 34 мас.% растворителя (в расчете на общую массу в предположении о полном введении всех компонентов на носитель).

#### Пример 9

30 2,9 л MAO (4,75М в толуоле) добавили при перемешивании к 3,24 кг предварительно обработанного носителя б), суспендированного в 70 л толуола. Добавили смесь 15 г дихлорида 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II) и 46 г дихлорида [1-(8-хинолил)инденил]хрома(III) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 час. Твердое вещество отфильтровали, дважды промыли  
35 толуолом и высушили при пониженном давлении до сыпучего состояния.

#### Пример 10

160,6 мл MAO (4,75М в толуоле, 763 ммоль) добавили при перемешивании к 84,8 г предварительно обработанного носителя б), суспендированного в 700 мл толуола.  
40 Добавили смесь 560 мг (0,924 ммоль) дихлорида 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II) и 1,35 г (2,84 ммоль) дихлорида (2-метил-3-(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиенил)хрома и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 час (Fe+Cr:Al=1:140). Твердое вещество отфильтровали, дважды промыли толуолом и высушили при пониженном давлении до  
45 сыпучего состояния. Получили 144,4 г катализатора, который содержал 27,6 мас.% растворителя (в расчете на общую массу в предположении о полном введении всех компонентов на носитель).

#### Пример 11

50 155,7 мл MAO (4,75М в толуоле, 739,5 ммоль) добавили при перемешивании к 157,2 г предварительно обработанного носителя б), суспендированного в 1300 мл толуола. Добавили смесь 1229 мг (2,028 ммоль) дихлорида 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза (II) и 2,938 г (6,21 ммоль) дихлорида (2-метил-3-

(4-бензотрифторид)-1-(8-хинолил)циклопентадиенил)хрома и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 час (Fe+Cr:Al=1:138). Твердое вещество отфильтровали, дважды промыли толуолом и высушили при пониженном давлении до сыпучего состояния. Получили 306,8 г катализатора, который содержал 34,2 мас.% растворителя (в расчете на общую массу в предположении о полном введении всех компонентов на носитель).

Масс-спектроскопический анализ показал: 0,11 г Cr/100 г катализатора, 0,04 г Fe/100 г катализатора и 16,2 г Al/100 г катализатора.

#### Полимеризация в присутствии катализаторов 8-11

Полимеризацию проводили в реакторе с кипящим слоем диаметром 0,5 м. Температура реакции, выход, производительность и состав газа в реакторе приведены в таблице 1; давление в реакторе составляло 20 бар. В каждом случае добавляли 0,1 г триизобутилалюминия в час. Реакцию проводили в присутствии катализаторов из примеров 8-11. Свойства полученных полимеров суммированы в таблице 2.

Результаты полимеризации							Таблица 1
Катализатор из примера	Выход[г/л]	Температура полимеризации [°C]	Производительность [г/г кат]	Этилен [об.%]	Гексен [об.%]	H <sub>2</sub> [об.%]	
8	3,5	94	1807	41,97	0,17	-	
9 (перв.)	3	94,4	639	35,78	1,68	0,62	
9 (втор.)	2,7	94	504	32,27	1,65	1,61	
10	3/4	94	798	33,46	1,94	0,42	
11	3,1	93,9	623	30,63	1,98	-	

#### Сравнительный пример 1

Высушенный распылением силикагель ES70X от Crossfield прокалили при 600°C в течение 6 час и затем смешали с 3 ммоль MAO на г прокаленного силикагеля.

Смесь 36,2 мг (0,069 ммоль) дихлорида 2,6-бис[1-(2,4,6-триметилфенилимино)этил] пиридинжелеза(II), 106,3 мг (0,271 ммоль) дихлорида бис-инденилциркония (полученного от Crompton) и 3,87 мл MAO (4,75M в толуоле, 27,9 ммоль) перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин и добавили при перемешивании к 8 г предварительно обработанного носителя, суспендированного в 60 мл толуола; смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 час ((Fe+Zr):Al(весь)=1:140). Твердое вещество отфильтровали, промыли толуолом и высушили при пониженном давлении до сыпучего состояния. Масс-спектроскопический анализ показал: 0,21 г Zr/100 г катализатора, 0,03 г Fe/100 г катализатора и 11,5 г Al/100 г катализатора.

#### Полимеризация

400 мл изобутана, 30 мл 1-гексена и 60 мг триизобутилалюминия поместили в 1-литровый автоклав в атмосфере инертного газа (аргон) и, наконец, ввели 54 мг твердого катализатора, полученного в примере V. Полимеризацию провели в течение 60 мин при 90°C и давлении этилена 40 бар. Полимеризацию прекратили путем сброса давления. Получили 90 г полиэтилена. Производительность: 1670 г PE/г твердого катализатора. Свойства полученного полимера суммированы в таблице 2.

#### Сравнительный пример 2

Катализатор Циглера готовили, как описано в примере 32 в WO 99/46302. 4,5 г этого катализатора Циглера суспендировали в 20 мл толуола и перемешивали с 4,95 мл MAO (4,75M в толуоле, 23,51 ммоль) при комнатной температуре в течение 30 мин. Твердое вещество отфильтровали, промыли толуолом и высушили при пониженном

давлении до сыпучего состояния. Полученное твердое вещество суспендировали в 20 мл толуола, добавили 82,9 мг (0,158 ммоль) дихлорида 2,6-бис[1-(2,4,6-триметилфенилимино)этил]пиридинжелеза (II) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 час. Твердое вещество отфильтровали, промыли толуолом и высушили при пониженном давлении до сыпучего состояния. Получили 4,6 г катализатора.

### Полимеризация

15 мл 1-гексена, 500 мл водорода и 2 ммоль триизобутилалюминия загрузили в 10 л автоклав для газовой фазы, содержащий начальное количество (80 г) полиэтилена, в атмосфере инертного газа (аргон) и, наконец, добавили 145 мг твердого катализатора, полученного в примере С2. Полимеризацию вели в течение 60 мин при 80°C при давлении этилена 18 бар. Полимеризацию остановили путем сброса давления.

Получили 191 г полиэтилена. Производительность: 1250 г РЕ/г твердого катализатора. Свойства полученного полимера суммированы в таблице 2.

### Сравнительный пример 3

Катализатор Циглера приготовили, как описано в ЕР-А-739937, и полимеризацию провели в суспензионном каскаде с использованием этилена/водорода в первом реакторе и этилена/1-бутена во втором реакторе. Данные о продукте приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства полимеров										
Полимер из прим.	M <sub>w</sub> [г/моль]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Плотность [г/см <sup>3</sup> ]	HMLI [г/10 мин]	Винильные группы/1000 С	CH <sub>3</sub> /1000 С	Разветвлений >CH <sub>3</sub> /1000 С, <10000	Разветвлений >CH <sub>3</sub> /1000 С	Качество смешения	ESCR [час]
8 <sup>a</sup>	115570	9,7	0,953	1,3 <sup>b</sup>	1,25	3,8	0	2	2	66,5
9 (перв.) <sup>d</sup>	272635	30,8	0,952	22	2,04	4,3	0,7	1,8	1,5	
9 (втор.)	396569	42,4	0,952	8,4	1,97	4,5	0	2,5	1	>200 <sup>a</sup>
10	313369	32,5	0,951	10	1,77	4,6	0	1,7	1,5	>200
11	345442	44,9	0,953	44	2,5	4,7	0	1,3	1,5	130 <sup>a</sup>
С1	265303	17,4	0,947	16	0,68	2,5	1,8	2,5	н.д.	13
С2	188957	11,1	0,945	22	0,62	7,1	1,6	5,3	н.д.	9,8
С3	182012	21	0,954	60	0,1	5,4		н.д.	н.д.	20

<sup>a</sup> ESCR при 80°C

<sup>b</sup> MI измерены при 2,16 кг

<sup>c</sup> Полиэтилен содержит 0,16 винилиденовых групп/10000 атомов углерода, 35 мас.% полиэтилена с самыми низкими молекулярными массами содержат 4,6 CH<sub>3</sub>-групп/10000 атомов углерода (вкл. концевые группы), 40 мас.% полиэтилена с самыми высокими молекулярными массами содержат 4 CH<sub>3</sub>-групп/10000 атомов углерода (вкл. концевые группы) и 20 мас.% полиэтилена с самыми низкими молекулярными массами содержат 4,6 винильных групп/10000 атомов углерода

<sup>d</sup> Полиэтилен содержит 0,19 винилиденовых групп/10000 атомов углерода, 30 мас.% полиэтилена с самыми низкими молекулярными массами содержат 6,8 CH<sub>3</sub>-групп/10000 атомов углерода (вкл. концевые группы), 20 мас.% полиэтилена с самыми высокими молекулярными массами содержат 4 CH<sub>3</sub>-групп/10000 атомов углерода (вкл. концевые группы) и 20 мас.% полиэтилена с самыми низкими молекулярными массами содержат 4,8 винильных групп/10000 атомов углерода

### Пример 12

#### а) Предварительная обработка носителя

ХРО-2107, высушенный распылением силикагель от Grace, прокалили при 600°C в течение 6 час.

#### б) Приготовление смешанной каталитической системы

Смесь 0,899 г (1,483 ммоль) дихлорида 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза (II), 6,25 г (12,707 ммоль) дихлорида бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния, 8,3 мл толуола и 277,6 мл MAO (4,75М в толуоле, 1,3186 моль) перемешивали при комнатной температуре в течение одного часа и затем добавили при перемешивании к 211,8 г предварительно обработанного носителя а) ((Fe+Nf):Al=1:90). Через 1 час перемешивания катализатор отделили и не сушили. Катализатор содержал 39,5 мас.% растворителя (в расчете на общую массу в предположении о полном введении всех компонентов на носитель).

### Полимеризация

Полимеризацию провели в реакторе с кипящим слоем диаметром 0,5 м. Температура полимеризации составляла 105°C с выходом полимера 5 кг/час при давлении 20 бар и концентрации этилена 49 об.% и концентрации 1-гексена 0,16 об.%.

Полученный полимер имел HLMI, равный 25,9 г/10 мин, плотность 0,9504 г/см<sup>3</sup>, M<sub>w</sub> 160424 г/моль, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 12,52 и 3,8 CH<sub>3</sub>/1000 атомов углерода. Полиэтилен анализировали просеиванием через сита с разными размерами отверстий и определяли молекулярную массу разных фракций методом гель-проникающей хроматографии. Фракция частиц с диаметром 125 мкм и ниже имела M<sub>w</sub> 161450 г/моль и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 12,87. Фракция частиц с диаметром от 125 мкм до 250 мкм имела величину M<sub>w</sub> 160584 г/моль и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 13,44. Фракция частиц с диаметром от 250 мкм до 500 мкм имела M<sub>w</sub> 151872 г/моль и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 12,55. Фракция частиц с диаметром от 500 мкм до 1000 мкм имела M<sub>w</sub> 155553 г/моль и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 11,75. Фракция частиц с диаметром выше 1000 мкм имела M<sub>w</sub> 176043 г/моль и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 13,89. Молекулярно-массовое распределение оказалось очень близким для частиц разного размера. Это показывает, что частицы катализатора очень однородны и доля полимера, полученного на разных катализаторах, не изменяется значительно во времени.

#### Формула изобретения

1. Полиэтилен, представляющий собой гомополимеры этилена и сополимеры этилена с α-олефинами и имеющий ширину молекулярно-массового распределения M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> от 6 до 100, плотность от 0,89 до 0,97 г/см<sup>3</sup>, средневесовую молекулярную массу M<sub>w</sub> от 5000 г/моль до 700000 г/моль и от 0,01 до 20 разветвлений/1000 атомов углерода и по меньшей мере 0,5 винильных групп/1000 атомов углерода, причем доля полиэтилена с молекулярной массой меньше 10000 г/моль имеет степень разветвления от 0 до 1,5 ветвей на боковых цепях, более длинных чем CH<sub>3</sub>/1000 атомов углерода.

2. Полиэтилен по п.1, в котором 5-50 мас.% полиэтилена с наименьшими молекулярными массами имеют степень разветвления менее 10 разветвлений/1000 атомов углерода и 5-50 мас.% полиэтилена с наиболее высокими молекулярными массами имеют степень разветвления более 2 разветвлений/1000 атомов углерода.

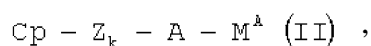
3. Полиэтилен по п.1 или 2, который содержит от 0,9 до 3 винильных групп/1000 атомов углерода.

4. Полиэтилен по п.1 или 2, который характеризуется по меньшей мере бимодальным распределением разветвлений коротких цепей.

5. Полиэтилен по п.1 или 2, который был получен в одном реакторе.

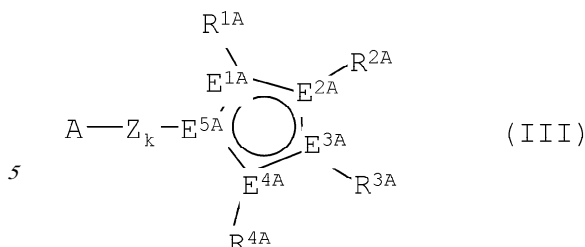
6. Полиэтилен по п.1 или 2, который представляет собой порошок полимера.

7. Каталитическая композиция для получения полиэтилена по п.1, состоящая из по меньшей мере двух разных катализаторов полимеризации, из которых А) представляет собой по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе моноциклопентадиенильного комплекса металла групп 4-6 Периодической таблицы элементов, в котором циклопентадиенильная система замещена незаряженным донором (A1), имеющим общую формулу



где переменные имеют следующие значения:

Cr-Z<sub>k</sub>-A представляет собой



где переменные имеют следующие значения:

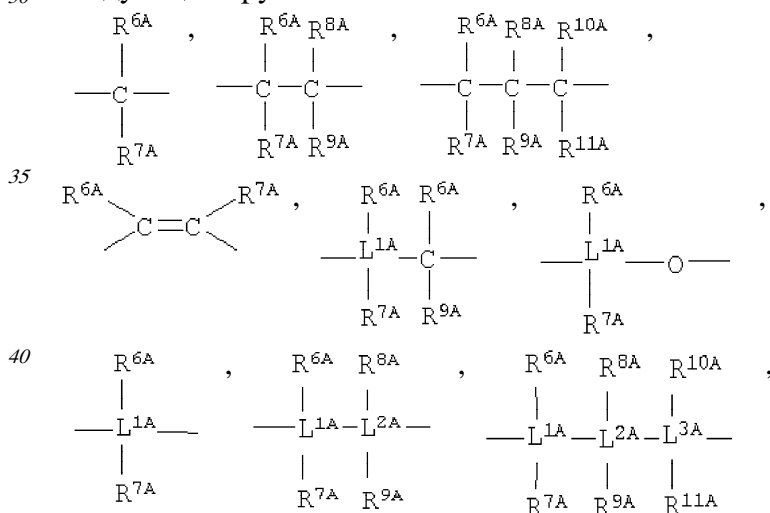
10  $E^{1A}$ - $E^{5A}$  каждый представляет собой углерод или от  $E^{1A}$  до  $E^{5A}$  не более одного фосфора,

15  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале,  $NR^{5A}_2$ ,  $N(SiR^{5A}_3)_2$ ,  $OR^{5A}$ ,  $OSiR^{5A}_3$ ,  $SiR^{5A}_3$ ,  $BR^{5A}_2$ , в которых органические радикалы  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут быть также замещены галогенами и два вицинальных радикала  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- и семичленного цикла, и/или два вицинальных

20 радикала  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  связаны с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

25 радикалы  $R^{5A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части и два геминальных радикала  $R^{5A}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

30 Z представляет собой двухвалентный мостик между A и Cp, который выбирают из следующих групп



- $AlR^{6A}$ -, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, - $SO_2$ -, - $NR^{6A}$ -, -CO-, - $PR^{6A}$ - или - $P(O)R^{6A}$ -,

где  $L^{1A}$ - $L^{3A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой кремний или германий,

50  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части или  $SiR^{12A}$ , где органические радикалы  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  могут быть также замещены галогенами и два геминальных или

вицинальных радикала  $R^{6A}$ - $R^{11A}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла, и

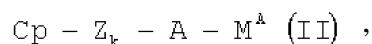
радикалы  $R^{12A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил или алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкоксил или

$C_6$ - $C_{10}$ -арилоксил и два радикала  $R^{12A}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла, и А представляет собой незаряженную донорную группу, содержащую один или более атомов 15 и/или 16 групп Периодической таблицы элементов,  $M^A$  представляет собой металл, который выбирают из группы, состоящей из титана в степени окисления 3, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама, и k равен 0 или 1,

или гафноценом (A2), и В) представляет собой по меньшей мере один катализатор полимеризации на основе железосодержащего компонента с тридентатным лигандом, содержащим по меньшей мере два орто, ортодизамещенных арильных радикала (В).

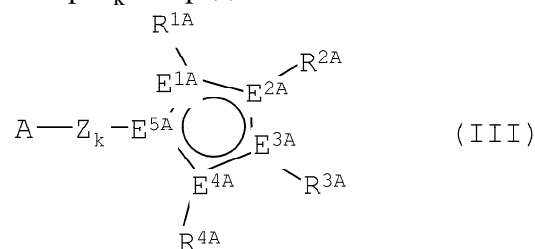
8. Каталитическая композиция по п.7, содержащая один или более активаторов, и/или один или больше органических или неорганических носителей, и/или одно или больше соединений металла групп 1, 2 или 13 Периодической таблицы.

9. Каталитическая композиция по п.7 или 8, в которой катализатор А1) имеет общую формулу



где переменные имеют следующие значения:

$Cr$ - $Z_k$ -А представляет собой



где переменные имеют следующие значения:

$E^{1A}$ - $E^{5A}$  каждый представляет собой углерод или от  $E^{1A}$  до  $E^{5A}$  не более одного фосфора,

$R^{1A}$ - $R^{4A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале,  $NR^{5A}_2$ ,  $N(SiR^{5A}_3)_2$ ,  $OR^{5A}$ ,  $OSiR^{5A}_3$ ,  $SiR^{5A}_3$ ,  $BR^{5A}_2$ , в которых органические радикалы  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут быть также замещены галогенами и два вицинальных радикала  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- и семичленного цикла, и/или два вицинальных

радикала  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  связаны с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

радикалы  $R^{5A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части и два geminalных радикала  $R^{5A}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,



$E^{6A}-E^{9A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой углерод или азот,  
 $R^{16A}-R^{19A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{20}$ -  
 алкил,  $C_2-C_{20}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной  
 5 части и 6-20 атомами углерода в арильной части или  $SiR^{20A}_3$ , причем органические  
 радикалы  $R^{16A}-R^{19A}$  могут быть также замещены атомами галогенов или азота и  
 кроме того  $C_1-C_{20}$ -алкилом,  $C_2-C_{20}$ -алкенилом,  $C_6-C_{20}$ -арилом, алкиларилом с 1-10  
 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части  
 10 или  $SiR^{20A}$  и два вицинальных радикала  $R^{16A}-R^{19A}$  или  $R^{16A}$  и  $Z$  могут также  
 соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла и

радикалы  $R^{20A}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ -  
 $C_{20}$ -алкил,  $C_2-C_{20}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил или алкиларил с 1-10 атомами углерода в  
 алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильном радикале и два радикала  $R^{20A}$   
 15 могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла и

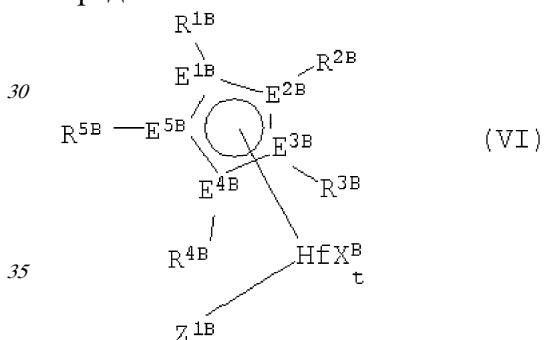
$r$  равен 0, когда  $E^{6A}-E^{9A}$  представляет собой азот, и равен 1, когда  $E^{6A}-E^{9A}$   
 представляет собой углерод.

13. Каталитическая композиция по п.12, где 0 или 1 для  $E^{6A}-E^{9A}$  представляет собой  
 20 азот.

14. Каталитическая композиция по пп.9-13, в которой  $M^A$  представляет собой хром  
 в степенях окисления 2, 3 и 4.

15. Каталитическая композиция по п.14, в которой  $M^A$  представляет собой хром в  
 25 степени окисления 3.

16. Каталитическая композиция по п.7 или 8, в которой гафноцены ( $A_2$ )  
 представляют собой комплексы гафния общей формулы (VI)



в которой заместители и индексы имеют следующие значения:

$X^B$  представляет собой фтор, хлор, бром, йод, водород,  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_2-C_{10}$ -  
 40 алкенил,  $C_6-C_{15}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20  
 атомами углерода в арильной части,  $-OR^{6B}$  или  $-NR^{6B}R^{7B}$ , или два радикала  $X^B$   
 образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд, в частности 1,3-диеновый  
 лиганд,

и радикалы  $X^B$  являются одинаковыми или разными и могут соединяться друг с  
 45 другом,

$E^{1B}-E^{5B}$  каждый представляет собой углерод или не более чем один из  $E^{1B}-E^{5B}$   
 представляет собой фосфор или азот, предпочтительно углерод,

$t$  равен 1, 2 или 3 и в зависимости от валентности Hf принимает такие значения, что  
 50 металлоценовый комплекс общей формулы (VI) является незаряженным,

причем

$R^{6B}$  и  $R^{7B}$  каждый представляет собой  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_6-C_{15}$ -арил, алкиларил,

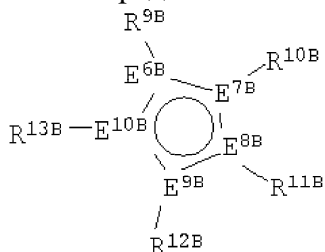
арилалкил, фторалкил или фторарил, каждый из которых имеет 1-10 атомов углерода в алкильной части и 6-20 атомов углерода в арильной части, и

$R^{1B}$ - $R^{5B}$  каждый независимо друг от друга представляют собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который в свою очередь может содержать  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильные группы в качестве заместителей,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,

$C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильной части и 6-21 атомами углерода в арильной части,  $NR^{8B}_2$ ,  $N(SiR^{8B}_3)_2$ ,  $OR^{8B}$ ,  $OSiR^{8B}_3$ ,  $SiR^{8B}_3$ , причем органические радикалы  $R^{1B}$ - $R^{5B}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два радикала  $R^{1B}$ - $R^{5B}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести или семичленного цикла, и/или два вицинальных радикала  $R^{1D}$ - $R^{5D}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, причем

радикалы  $R^{8B}$  могут быть одинаковыми или разными и каждый из них может представлять собой  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил,  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил или  $C_6$ - $C_{10}$ -арилоксил и

$Z^{1B}$  представляет собой  $X^B$  или



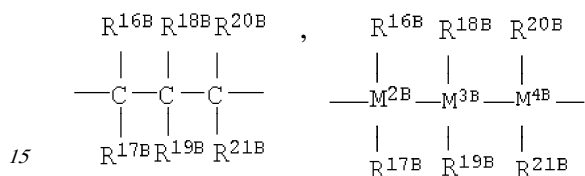
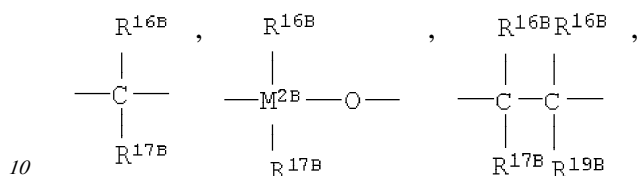
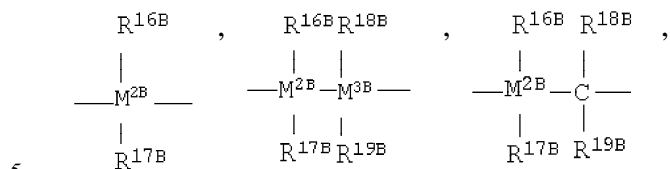
причем радикалы

$R^{9B}$ - $R^{13B}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который в свою очередь может содержать в качестве заместителя  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильной части и 6-21 атомами углерода в арильной части,  $NR^{14B}_2$ ,  $N(SiR^{14B}_3)_2$ ,  $OR^{14B}$ ,  $OSiR^{14B}_3$ ,  $SiR^{14B}_3$ , причем органические радикалы  $R^{9B}$ - $R^{13B}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два радикала  $R^{9B}$ - $R^{13B}$ , в частности вицинальные радикалы, могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{9B}$ - $R^{13B}$  могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, причем

радикалы  $R^{14B}$  могут быть одинаковыми или разными и каждый из них представляет собой  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил,  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил или  $C_6$ - $C_{10}$ -арилоксил,

$E^{6B}$ - $E^{10B}$  каждый представляет собой углерод или не более чем один из  $E^{6B}$ - $E^{10B}$  представляет собой фосфор или азот, предпочтительно - углерод, или радикалы  $R^{4B}$  и  $Z^{1B}$  вместе образуют группу  $-R^{15B}_v - A^{1B}$ , причем

$R^{15B}$  представляет собой

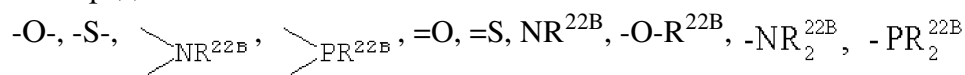


$=\text{BR}^{16\text{B}}, =\text{BNR}^{16\text{B}}\text{R}^{17\text{B}}, =\text{AIR}^{16\text{B}}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, =\text{SO}, =\text{SO}_2, =\text{NR}^{16\text{B}}, =\text{CO}, =\text{PR}^{16\text{B}}$   
или  $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{16\text{B}}$ ,

20 причем  
 $\text{R}^{16\text{B}}-\text{R}^{21\text{B}}$  являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой атом водорода, атом галогена, триметилсилильную группу, группу  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -алкил,  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -фторалкил,  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -фторарил,  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -арил,  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -алкоксил, а  $\text{C}_7-\text{C}_{15}$ -алкиларилоксил,  $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -алкенил,  $\text{C}_7-\text{C}_{40}$ -арилалкил,  $\text{C}_8-\text{C}_{40}$ -арилалкенил или  $\text{C}_7-\text{C}_{40}$ -алкиларил или два  
25 соседних радикала вместе с атомами, соединяющими их, образуют насыщенный или ненасыщенный цикл с 4-15 атомами углерода и

$\text{M}^{2\text{B}}-\text{M}^{4\text{B}}$  каждый представляет собой кремний, германий или олово, или предпочтительно кремний,

30  $\text{A}^{1\text{B}}$  представляет собой



или незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую систему, причем

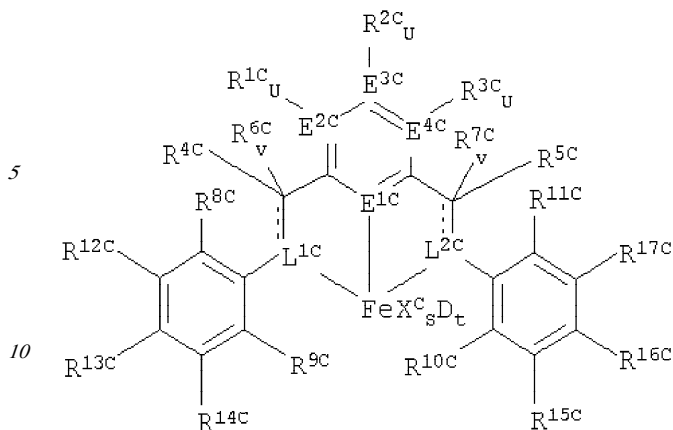
35 радикалы  $\text{R}^{22\text{B}}$  каждый независимо друг от друга представляет собой  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -алкил,  $\text{C}_6-\text{C}_{15}$ -арил,  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ -циклоалкил,  $\text{C}_7-\text{C}_{18}$ -алкиларил  $\text{Si}(\text{R}^{23\text{B}})_3$ ,

40  $\text{R}^{23\text{B}}$  представляет собой водород,  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -алкил,  $\text{C}_6-\text{C}_{15}$ -арил, который в свою очередь может содержать в качестве заместителей группы  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -алкил или  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ -циклоалкил,

$v$  равен 1 или может быть также равен 0, когда  $\text{A}^{1\text{B}}$  является незамещенной, замещенной или конденсированной гетероциклической системой,

или радикалы  $\text{R}^{4\text{B}}$  и  $\text{R}^{12\text{B}}$  вместе образуют группу  $-\text{R}^{15\text{B}}-$ .

45 17. Каталитическая композиция по п.7 или 8, в которой катализатор полимеризации В) представляет собой комплекс металла с по меньшей мере одним лигандом общей формулы



в которой переменные имеют следующие значения:

$E^{1C}$  представляет собой азот или фосфор,

$E^{2C}$ - $E^{4C}$  каждый независимо один от другого представляет собой углерод, азот или фосфор,

$R^{1C}$ - $R^{3C}$  каждый независимо один от другого представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  могут быть замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и/или два вицинальных радикала  $R^{1C}$ - $R^{3C}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

$R^{4C}$ - $R^{7C}$  каждый независимо один от другого представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $SiR^{19C}_3$ , причем органические радикалы  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два геминальных или вицинальных радикала  $R^{4C}$ - $R^{7C}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два геминальных или вицинальных радикала  $R^{4C}$ - $R^{9C}$  соединяются с образованием пяти-, шести или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и когда  $v$  равен 0,  $R^{6C}$  является связью с  $L^{1C}$  и/или  $R^{7C}$  является связью с  $L^{2C}$ , причем  $L^{1C}$  образует двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{4C}$ , и/или  $L^{2C}$  образует двойную связь с атомом углерода, связанным с  $R^{5C}$ ,

и равен 0, когда  $E^{2C}$ - $E^{4C}$  представляет собой азот или фосфор, и равен 1, когда  $E^{2C}$ - $E^{4C}$  является углеродом,

$L^{1C}$ - $L^{2C}$  каждый независимо один от другого представляет собой азот или фосфор,

$R^{8C}$ - $R^{11C}$  каждый независимо один от другого представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SiR^{19C}_3$ ,

причем органические радикалы  $R^{8C}$ - $R^{11C}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}$ - $R^{17C}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{8C}$ - $R^{17C}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного

гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, или и/или R<sup>8C</sup> и R<sup>10C</sup> и/или R<sup>9C</sup> и R<sup>11C</sup>, каждый представляет собой атом галогена, такого как фтор, хлор или бром,

R<sup>12C</sup>-R<sup>17C</sup> каждый независимо один от другого представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген, NR<sup>18C</sup><sub>2</sub>, OR<sup>18C</sup>, SiR<sup>19C</sup><sub>3</sub>, причем органические радикалы R<sup>12C</sup>-R<sup>17C</sup> могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала R<sup>8C</sup>-R<sup>17C</sup> могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала R<sup>8C</sup>-R<sup>17C</sup> соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

индексы v каждый независимо один от другого равны 0 или 1,

радикалы X<sup>C</sup> каждый независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, йод, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-алкенил, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген, NR<sup>18C</sup><sub>2</sub>, OR<sup>18C</sup>, SR<sup>18C</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>18C</sup>, OC(O)R<sup>18C</sup>, CN, SCN, β-дикетонат, CO, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> или объемный некоординирующийся анион, и радикалы X<sup>C</sup> могут соединяться друг с другом,

радикалы R<sup>18C</sup> каждый независимо один от другого представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, SiR<sup>19C</sup><sub>3</sub>, причем органические радикалы R<sup>18C</sup> могут быть также замещены атомами галогена или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала R<sup>18C</sup> могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

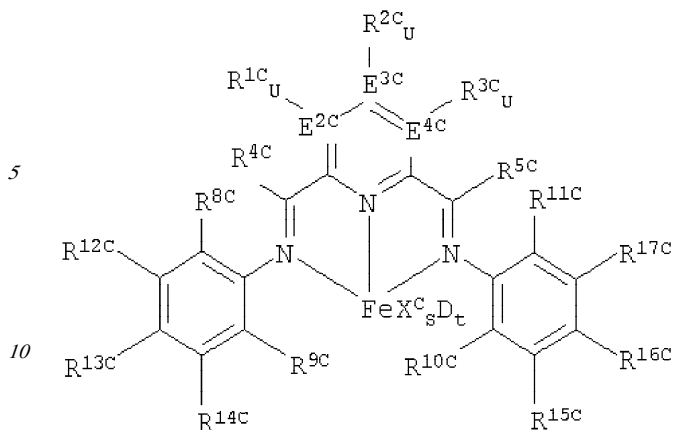
радикалы R<sup>19C</sup> каждый независимо один от другого представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, причем органические радикалы R<sup>19C</sup> могут быть также замещены атомами галогена или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала R<sup>19C</sup> могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

s равен 1, 2, 3 или 4,

D является незаряженным донором и

t равен от 0 до 4.

18. Каталитическая композиция по п.17, в которой катализатор полимеризации В) представляет собой комплекс металла с по меньшей мере одним лигандом общей формулы



в которой

$E^{2c}-E^{4c}$  каждый независимо друг от друга представляет собой углерод, азот или фосфор,

$R^{1c}-R^{3c}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18c}_2$ ,  $OR^{18c}$ ,  $SiR^{19c}_3$ , причем органические радикалы  $R^{1c}-R^{3c}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{1c}-R^{3c}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{1c}-R^{3c}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

$R^{4c}-R^{5c}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18c}_2$ ,  $SiR^{19c}_3$ , причем органические радикалы  $R^{4c}-R^{5c}$  могут быть также замещены галогенами,

и равен 0, когда  $E^{2c}-E^{4c}$  является азотом или фосфором, и равен 1, когда  $E^{2c}-E^{4c}$  является углеродом,

$R^{8c}-R^{11c}$  каждый независимо друг от друга представляет собой  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18c}_2$ ,  $OR^{18c}$ ,  $SiR^{19c}_3$ , причем органические радикалы  $R^{8c}-R^{11c}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{8c}-R^{17c}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{8c}-R^{17c}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или каждый из  $R^{9c}$  и  $R^{11c}$  представляет собой такой галоген, как фтор, хлор или бром,

$R^{12c}-R^{17c}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, галоген,  $NR^{18c}_2$ ,  $OR^{18c}$ ,  $SiR^{19c}_3$ , причем органические радикалы  $R^{12c}-R^{17c}$  могут быть также замещены атомами галогена и/или два вицинальных радикала  $R^{8c}-R^{17c}$  могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два вицинальных радикала  $R^{8c}-R^{17c}$  соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного

гетероцикла, содержащего по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O или S,

индексы  $v$  каждый независимо друг от друга равен 0 или 1,

радикалы  $X^C$  каждый независимо друг от друга представляет собой фтор, хлор, бром, йод, водород,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{10}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,

$NR^{18C}_2$ ,  $OR^{18C}$ ,  $SR^{18C}$ ,  $SO_3R^{18C}$ ,  $OC(O)R^{18C}$ ,  $CN$ ,  $SCN$ ,  $\beta$ -дикетонат,  $CO$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  или объемный некоординирующийся анион и радикалы  $X^C$  могут соединяться друг с другом,

радикалы  $R^{18C}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части,  $SiR^{19C}_3$ , причем

органические радикалы  $R^{18C}$  могут быть также замещены атомами галогена и азот- и кислородсодержащими группами и два радикала  $R^{18C}$  могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

радикалы  $R^{19C}$  каждый независимо друг от друга представляет собой водород,

$C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильной части и 6-20 атомами углерода в арильной части, причем органические радикалы  $R^{19C}$  могут быть также замещены атомами галогена или азот- и кислородсодержащими группами и два радикала  $R^{19C}$  могут также соединяться с

образованием пяти- или шестичленного цикла,

$s$  равен 1, 2, 3 или 4,

$D$  представляет собой незаряженный донор и

$t$  составляет от 0 до 4.

19. Каталитическая композиция по п.18, в которой каждый  $E^{2C}$ - $E^{4C}$  представляют собой углерод.

20. Каталитическая композиция по пп.17-19, в которой каждый  $R^{8C}$  и  $R^{10C}$  представляет собой  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть также замещен атомом галогена, таким как фтор, хлор или бром.

21. Предварительно полимеризованная каталитическая система для получения полиэтилена по п.1, содержащая каталитическую систему по любому из пп.7-20 и линейные  $C_2$ - $C_{10}$ -1-алкены, полимеризованные на ней в массовом соотношении от 1:0,1 до 1:200.

22. Использование каталитической системы по любому из пп.7-20 для полимеризации или сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами.

23. Способ получения сополимеров этилена по любому из пп.1-6, в котором этилен полимеризуют вместе с  $\alpha$ -олефинами в присутствии каталитической композиции по любому из пп.7-20.

24. Способ по п.23, в котором этилен полимеризуют с  $C_3$ - $C_{12}$ -1-алкенами.

25. Способ по п.23, в котором мономерная смесь этилена и/или  $C_3$ - $C_{12}$ -1-алкена, содержащая по меньшей мере 50 мол.% этилена, используется в качестве мономера для полимеризации.

26. Смесь полимеров для экструдирования, содержащая

(P1) от 20 до 99 мас.% одного или более новых видов полиэтилена по любому из пп.1-5, и

(P2) от 1 до 80 мас.% полимера, отличного от (P1), причем массовый процент

рассчитан на общую массу смеси полимеров.

27. Волокно, пленка или прессованное изделие из сополимера этилена по любому из пп.1-6 или 26.

5

10

15

20

25

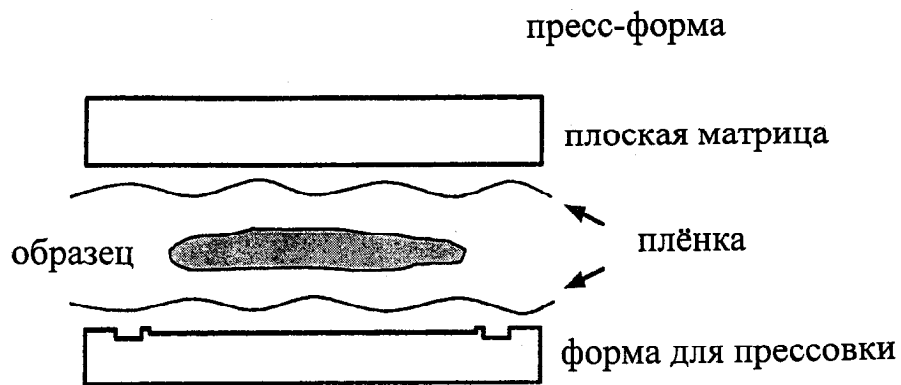
30

35

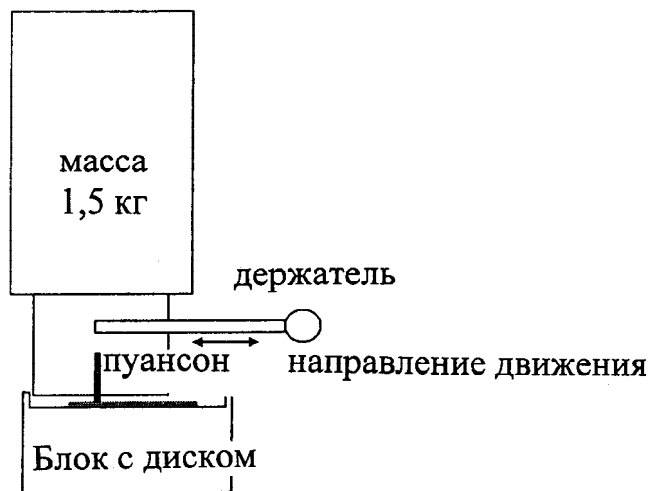
40

45

50

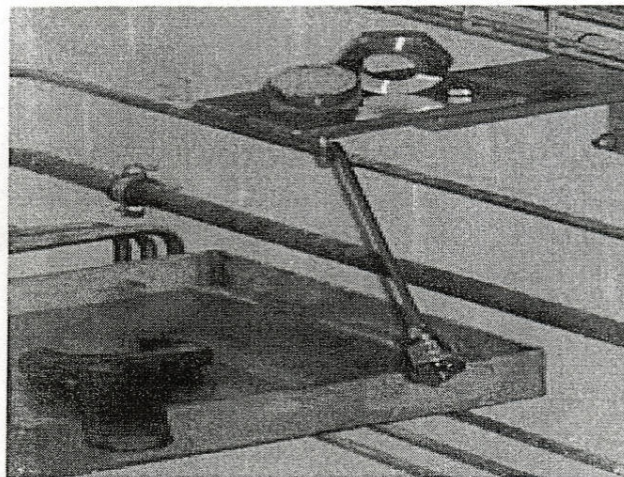


Фиг. 1

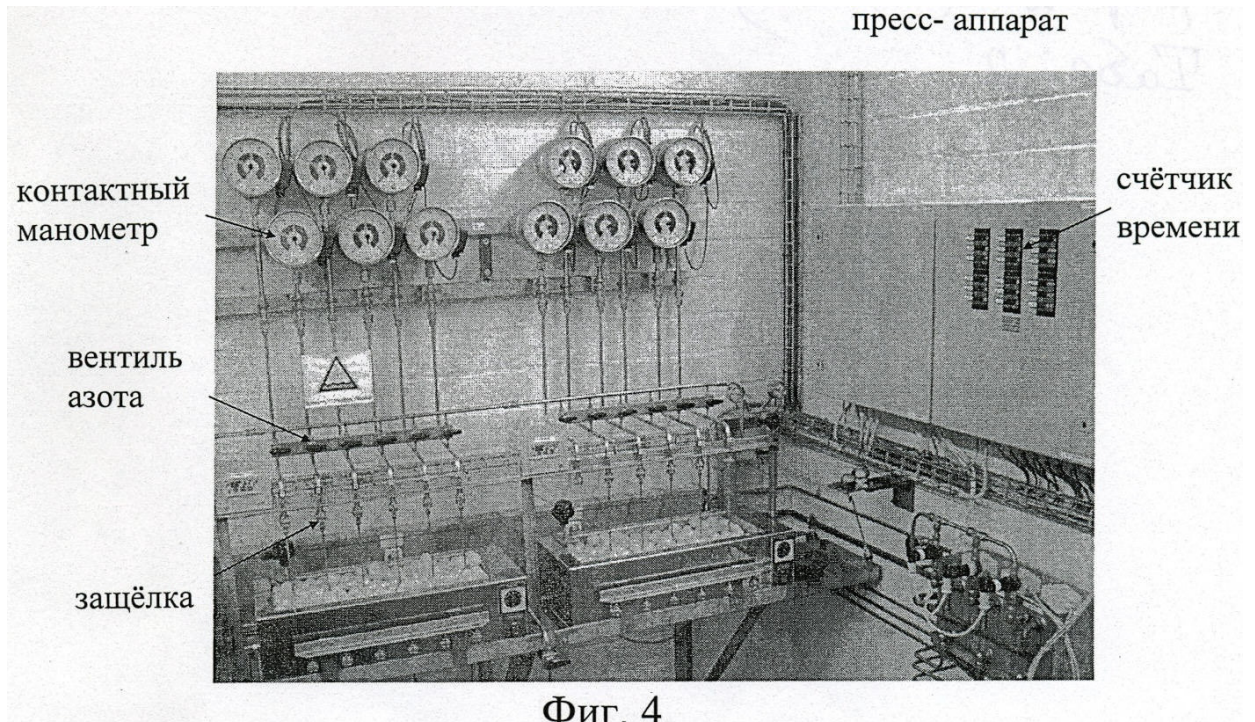


Фиг. 2

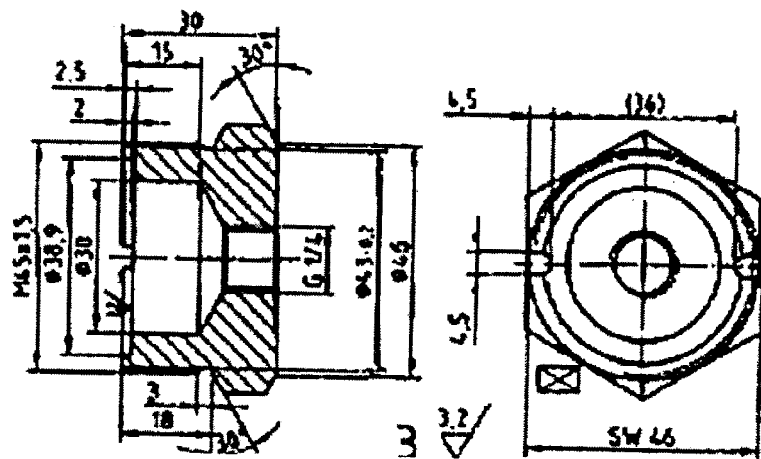
Держатель с открытой измерительной ячейкой



Фиг. 3



Фиг. 4  
Размеры измерительной ячейки



Фиг. 5