



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 238 281** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 2/18, 2/34, 10/00, 4/64, C 07 F 19/00, 7/00, 9/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

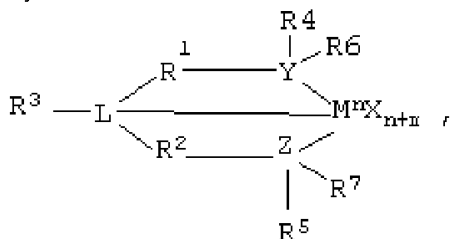
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002119207/04, 15.05.2000
(24) Дата начала действия патента: 15.05.2000
(30) Приоритет: 16.12.1999 US 09/464,114
(43) Дата публикации заявки: 10.01.2004
(45) Дата публикации: 20.10.2004
(56) Ссылки: EP 357135 A2, 07.03.1990.
EP 893454 A1, 27.01.1999.
EP 279586 B1, 24.08.1988.
RU 2126424 C1, 20.02.1999.
EP 874005 A1, 28.10.1998.
US 5672669 A, 30.09.1997.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 16.07.2002
(86) Заявка РСТ:
US 00/13308 (15.05.2000)
(87) Публикация РСТ:
WO 01/44321 (21.06.2001)
(98) Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.Веселицкой

(72) Изобретатель: ОСКАМ Джон Х. (US),
ЛИНН Тимоти Р. (US), МОРРИСОН Винсент П.
(US)
(73) Патентообладатель:
ЮНИВЕЙШН ТЕХНОЛОДЖИЗ, ЛЛС (US)
(74) Патентный поверенный:
Веселицкая Ирина Александровна

(54) СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

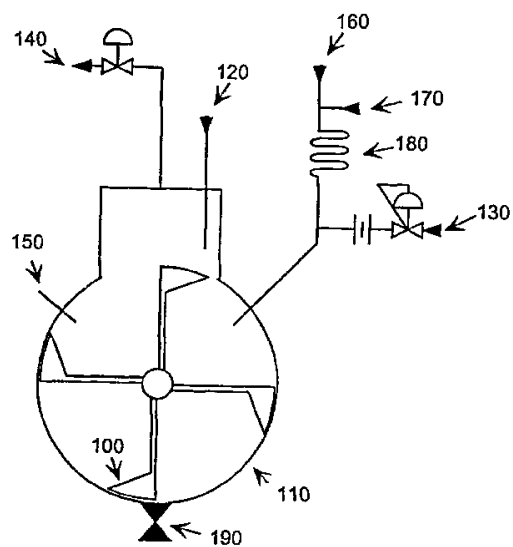
(57) Изобретение относится к каталитической композиции и способу полимеризации, включающему объединение в газовой или суспензионной фазе реактора олефина с этой каталитической композицией. Композиция включает суспензию минерального масла, порошкообразный наполнитель, соединение металлоценового катализатора и каталитическое соединение, отвечающее формуле:



в которой М обозначает атом металла групп 4, 5 или 6, каждый X независимо обозначает

анионную уходящую группу, n обозначает состояние окисления М, m обозначает формальный заряд лиганда, Y обозначает атом элемента группы 15, Z обозначает атом элемента группы 15, L обозначает атом элемента группы 15, R¹ и R² каждый независимо обозначает углеводородную C₁-C₂₀-группу, гетероатомсодержащую группу, где гетероатомом является атомом кремния, германия, олова, свинца или фосфора, предпочтительно R¹ и R² могут быть также связанными между собой; R³ отсутствует или обозначает атом водорода, группу, содержащую атом элемента группы 14, атом галогена или гетероатомсодержащую группу, R⁴ и R⁵ каждый независимо обозначает алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную циклическую алкильную группу или полициклическую систему; и

R^6 и R^7 каждый независимо отсутствует или обозначает атом водорода, алкильную группу, атом галогена, гетероатом, гидрокарбильную группу или гетероатомсодержащую группу. 2 н. и 21 з.п. ф-лы., 3 табл., 1 ил.



RU 2238281 C2

RU 2238281 C2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 238 281** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 2/18, 2/34, 10/00, 4/64, C 07 F 19/00, 7/00, 9/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002119207/04, 15.05.2000
(24) Effective date for property rights: 15.05.2000
(30) Priority: 16.12.1999 US 09/464,114
(43) Application published: 10.01.2004
(45) Date of publication: 20.10.2004
(85) Commencement of national phase: 16.07.2002
(86) PCT application:
US 00/13308 (15.05.2000)
(87) PCT publication:
WO 01/44321 (21.06.2001)
(98) Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., d.10,
kv.15, "EVROMARKPAT", I.A.Veselitskoj

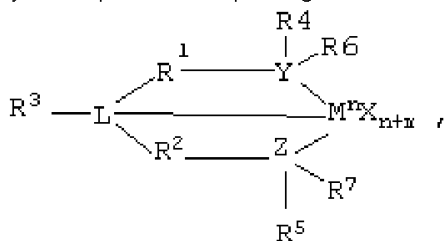
(72) Inventor: OSKAM Dzhon Kh. (US),
LINN Timoti R. (US), MORRISON Vinsent P. (US)
(73) Proprietor:
JuNIVEJShN TEKhnOLODZhIZ, LLS (US)
(74) Representative:
Veselitskaja Irina Aleksandrovna

(54) **POLYMERIZATION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of organometallic compounds, catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to a catalytic composition and a method for polymerization including the combination of olefin with this catalytic composition in gaseous or suspension phase of reactor. The composition comprises mineral oil suspension, powder-like filling agent, compound of metallocene catalyst and catalytic compound corresponding to the formula:

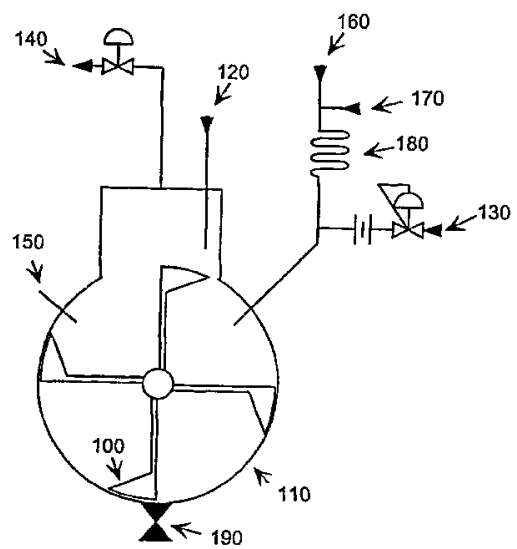


wherein M means metal atom of 4, 5 or 6 group of Periodic system of elements; each X means independently anionic removing group;

n means the oxidation state of M; m means formal charge of ligand; Y means element atom of the group 15; Z means element atom of the group 15; L means element atom of the group 15; R¹ and R² each means independently hydrocarbon (C₁-C₂₀)-group, heteroatom-containing group wherein silicon, germanium, tin, lead or phosphorus represents a heteroatom; R¹ and R² can be bound; R³ is absent or means hydrogen atom, group comprising element atom of the group 14, halogen atom or heteroatom-containing group; R⁴ and R⁵ each means independently alkyl group, aryl group, substituted aryl group, cyclic alkyl group, substituted cyclic alkyl group or polycyclic system, substituted cyclic alkyl group or polycyclic system, and each R⁶ and R⁷ is absent independently or means hydrogen atom, alkyl group, halogen atom, heteroatom, hydrocarbyl group or heteroatom-containing group.

EFFECT: improved method for polymerization.

23 cl, 3 tbl, 1 dwg, 28 ex



ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к высушенным распылением катализаторам полимеризации олефинов и к их применению в газовой или суспензионной фазе при получении полиолефинов.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Широкое техническое внедрение металлоценовых катализаторов получения полиолефинов (причем металлоценами являются каталитические соединения с переходными металлами на циклопентадиенильной основе) привело к возросшему интересу к созданию неметаллоценовых гомогенных катализаторов, в частности для применения в ходе проведения экономичных газофазных и суспензионных процессов. Эта область представляет более чем академический интерес, поскольку новые, неметаллоценовые катализаторы в газовой или суспензионной фазе могут открыть более легкий, более экономичный путь к получению доступных в настоящее время продуктов и могут также обеспечить благоприятную возможность для получения продуктов и разработки способов, которые находятся за пределами возможностей при применении металлоценовых катализаторов в газовой или суспензионной фазе.

Однако новые катализаторы не могут быть использованы в газовой фазе автоматически. Некоторые катализаторы слишком активны, поэтому вызывают засорение реактора. Другие катализаторы невозможно наносить на носители и, следовательно, их нельзя вводить в реактор так, чтобы не происходило засорение. Таким образом, в данной области техники существует потребность в разработке способа получения катализаторов для газофазного или суспензионного реактора, в частности катализаторов, нанесение которых на носитель сопряжено с затруднениями технологического характера или невозможно.

Schrock и др. в US 5889128 описывают способ живой полимеризации олефинов в растворе с использованием инициаторов, включающих атом металла и лиганд, содержащий два атома элементов группы 15 и атом элемента группы 16 или три атома элементов группы 15. Так, в частности, в примерах 9 и 10 представлена полимеризация этилена в растворяющей фазе с использованием $[(\text{NON})\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ или $[(\text{NON})\text{ZrMe}(\text{PhNMe}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4)_3]$.

В EP-A1 893454 описаны не нанесенные на носитель амидные соединения переходных металлов, используемые в сочетании с активаторами для полимеризации олефинов в растворяющей фазе.

В заявке EP-A1 0893454, поданной фирмой Mitsui Chemicals, Inc., описаны амиды переходных металлов, совмещенные с активаторами для полимеризации олефинов.

В EP-A1 0874005 описаны феноксидные соединения с иминовым заместителем, предназначенные для использования в качестве катализаторов полимеризации.

В EP-A1 893454 описаны не нанесенные на носитель амидные соединения переходных металлов, используемые в сочетании с активаторами для полимеризации олефинов в растворяющей фазе.

В заявке US серийный номер 09/312878, поданной 17 мая 1999 г., описан способ газофазной или суспензионной полимеризации с использованием бисамидного катализатора на носителе.

В реферате к заявке JP-A 10330416 приведено описание амидных катализаторов с переходными металлами в сочетании с катализаторами Циглера-Натта. В реферате к заявке JP-A 10330412 приведено описание амидных катализаторов с переходными металлами в сочетании с циклопентадиенильными катализаторами с переходными металлами группы 4.

Согласно работе Repo и др., опубликованной в Macromolecules 1997, 30, 171-175, для полимеризации этилена применяли нанесенные и не нанесенные на носители варианты этиленбис(салицилидениминато)цирконийдихлорида в сочетании с метилалюмоксаном.

В US 5672669, US 5674795 и EP-B1 0668295 описаны высушенные распылением металлоценовые каталитические композиции с наполнителем для применения в газофазной полимеризации.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Объектом настоящего изобретения являются каталитическое соединение и высушенная распылением каталитическая система, включающая порошкообразный наполнитель, активатор и каталитическое соединение металла.

В одном варианте порошкообразным наполнителем может служить любой известный порошкообразный наполнитель, включая углеродную сажу, тальк; неорганические оксиды, такие как диоксид кремния; хлорид магния, оксид алюминия, кремнийдиоксид-алюминийоксид; полимерные материалы, такие как полиэтилен, полипропилен, полистирол, сшитый полистирол и т.п.

Предпочтительные активаторы включают обычные сокатализаторы, алюминийалкильные соединения (такие как диэтилалюминийхлорид), алюмоксаны, модифицированные алюмоксаны, некоординационные анионы, некоординационные анионы с металлами и металлоидами группы 13, бораны, бораты и т.п. В объем настоящего изобретения входит применение в качестве активатора алюмоксана или модифицированного алюмоксана и/или также применение ионизирующих активаторов (нейтральных или ионогенных), таких как три(н-бутил)аммонийтетраakis(пентафторфенил)бор- и трисперфторфенилборметаллоидный предшественники, которые ионизируют нейтральное металлоценовое соединение. К другим эффективным соединениям относятся трифенилбор, триэтилбор, три-н-бутиламмонийтетраэтилборат, триарилборан и т.п. Иные эффективные соединения включают также алюминатные соли.

Некоторые из многих каталитических соединений, которые могут быть при этом использованы, включают металлсодержащее соединение с элементом группы 15, как оно представлено ниже, или катализаторы на феноксидной основе, как они описаны ниже.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖА

На чертеже представлена реакторная система с горизонтальным смесителем, применяемая в сравнительном примере 9 и примерах с 22 по 28.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Объектом настоящего изобретения является высушенная распылением каталитическая система, включающая порошкообразный наполнитель, активатор и одно или несколько каталитических соединений металлов. Каталитические соединения металлов проявляют неожиданную способность к фиксации наполнителем, активироваться активатором и неожиданную прочность и каталитическую активность.

В предпочтительном варианте в качестве порошкообразного наполнителя при этом применяют коллоидный диоксид кремния. Предпочтительным наполнителем является продукт Cabosil TS-610, доступный на фирме Cabot Corporation, который представляет собой коллоидный диоксид кремния с размерами частиц от 7 до 30 нм и который обработан диметилсилилдихлоридом таким образом, что большинство гидроксильных групп оказываются блокированными. Высушенные распылением частицы обычно направляют в полимеризационный реактор в виде суспензии в минеральном масле. Концентрация твердых частиц в масле составляет примерно от 10 до 15 мас.%, предпочтительно от 11 до 14 мас.%. В некоторых вариантах размер высушенных распылением частиц составляет <~10 мкм, когда они поступают из распылительной сушилки лабораторного масштаба Buchi, тогда как в роторных распылителях увеличенного масштаба можно получать частицы с размерами ~25 мкм, в отличие от частиц обычных катализаторов на носителях с размерами ~50 мкм. В предпочтительном варианте средний размер частиц порошкообразного наполнителя составляет от 0,001 до 1 мкм, предпочтительнее от 0,001 до 0,1 мкм.

В предпочтительном варианте каталитическое соединение металла включает один или несколько следующих катализаторов.

КАТАЛИЗАТОРЫ

Предпочтительные катализаторы или каталитические системы, которые могут быть использованы при выполнении изобретения, включают металлсодержащие соединения с элементами группы 15 и/или феноксидные катализаторы, как они представлены ниже. Другие катализаторы, которые могут быть использованы в сочетании с металлсодержащим соединением с элементом группы 15 и/или феноксидами, включают катализаторы металлоценового типа с объемистым лигандом с необязательным активатором.

После того, как представленные в настоящем описании катализаторы высушены распылением, их можно объединять с другими, более обычными катализаторами и вводить в реактор. Так, например, высушенные распылением катализаторы или смеси катализаторов можно объединять с катализаторами обычного типа с переходными металлами (в частности, с одним или несколькими катализаторами Циглера-Натта, ванадиевыми катализаторами

и/или хромовыми катализаторами) в минеральном масле и вводить в реактор в суспензии.

Дополнительную информацию о катализаторах обычного типа с переходными металлами можно почерпнуть в работе Ziegler-Natta Catalysts and Polymerisations. John Boor, Academic Press, Нью-Йорк, 1979 г. Примеры катализаторов обычного типа с переходными металлами обсуждаются также в US №№4115639, 4077904, 4482687, 4564605, 4721763, 4879359, 4960741, 4,302,565, 4,302,566, 5,317,036, 3,709,853, 3,709,954, 3,231,550, 3,242,099, 4077904, 4,124,532, 4,302,565, 4,302,566, 4,376,062, 4,379,758, 5,066,737, 5,763,723, 5,849,655, 5,852,144, 5,854,164, 5,869,585, 3,487,112, 4,472,559, 4,182,814 и 4,689,437, опубликованных заявках EP-A2 0416815 и EP-A1 0420436 и опубликованной заявке на патент Великобритании 2105355.

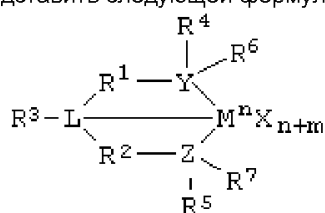
Принимая во внимание цели настоящего изобретения, циклопентадиенильные группы рассматривают как включающие инденилы и флуоренилы.

МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ С ЭЛЕМЕНТОМ ГРУППЫ 15

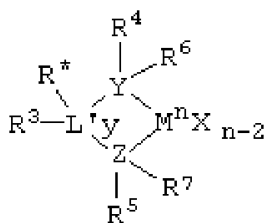
Смешанная каталитическая композиция по настоящему изобретению включает металлсодержащее соединение с элементом группы 15. Соединение, содержащее элемент группы 15, обычно включает атом металла групп с 3 по 14, предпочтительно групп с 3 по 7, более предпочтительно групп с 4 по 6, а еще более предпочтительно атом металла группы 4, связанный с по меньшей мере одной уходящей группой, а также связанный с по меньшей мере двумя атомами группы 15, по крайней мере один из которых связан также с атомом элемента группы 15 или 16 через другую группу.

По одному предпочтительному варианту по крайней мере один из атомов элементов группы 15 связан также с атомом элемента группы 15 или 16 через другую группу, которой может быть углеводородная C₁-C₂₀-группа, группа, содержащая гетероатом, например атом кремния, германия, олова, свинца или фосфора, где атом элемента группы 15 или 16 может быть также не связан ни с чем или связан с водородным атомом, группой, содержащей атом элемента группы 14, атомом галогена или гетероатомсодержащей группой, и где каждый из двух атомов элементов группы 15 связан также с циклической группой и может быть (но необязательно) связанным с атомом водорода, галогена, гетероатомом или гидрокарбильной группой, или гетероатомсодержащей группой.

В предпочтительном варианте металлсодержащее соединение с элементом группы 15 по настоящему изобретению можно представить следующей формулой:



формула I или



формула II

в которой М обозначает атом переходного металла групп с 3 по 12 или металла основной группы 13 или 14, предпочтительно металла группы 4, 5 или 6, более предпочтительно металла группы 4, а наиболее предпочтительно циркония, титана или гафния;

каждый Х независимо обозначает уходящую группу, предпочтительно анионную уходящую группу, более предпочтительно водородный атом, гидрокарбильную группу, гетероатом или атом галогена, а наиболее предпочтительно алкил;

у обозначает 0 или 1 (когда у обозначает 0, группа L' отсутствует);

n обозначает состояние окисления М, предпочтительно +3, +4 или +5, предпочтительнее +4;

m обозначает формальный заряд лиганда YZL или YZL', предпочтительно 0, -1, -2 или -3, предпочтительнее -2;

L обозначает атом элемента группы 15 или 16, предпочтительно азота;

L' обозначает атом элемента группы 15 или 16 или группу, содержащую атом элемента группы 14, предпочтительно углерода, кремния или германия;

Y обозначает атом элемента группы 15, предпочтительно азота или фосфора, а более предпочтительно азота;

Z обозначает атом элемента группы 15, предпочтительно азота или фосфора, а более предпочтительно азота;

R¹ и R² каждый независимо обозначает углеводородную C₁-C₂₀-группу, гетероатомсодержащую группу, включающую до двадцати углеродных атомов, атом кремния, германия, олова, свинца, галогена или фосфора, предпочтительно алкильную, арильную или аралкильную C₂-C₂₀-группу, более предпочтительно линейную, разветвленную или циклическую алкильную C₂-C₂₀-группу, наиболее предпочтительно углеводородную C₂-C₆-группу;

R¹ и R² могут быть также связанными между собой;

R³ отсутствует или обозначает углеводородную группу, атом водорода, галогена, гетероатомсодержащую группу, предпочтительно линейную, циклическую или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 углеродных атомов, в более предпочтительном варианте R³ отсутствует или обозначает атом водорода или алкильную группу, а наиболее предпочтительно атом водорода;

R⁴ и R⁵ каждый независимо обозначает алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную циклическую алкильную группу, циклическую аралкильную группу, замещенную циклическую

аралкильную группу или полициклическую систему, предпочтительно включающую до 20 углеродных атомов, предпочтительнее в пределах от 3 до 10 углеродных атомов, а еще более предпочтительно углеводородную C₁-C₂₀-группу, арильную C₁-C₂₀-группу или алкильную C₁-C₂₀-группу, или гетероатомсодержащую группу, например PR₃, где R обозначает алкильную группу;

R¹ и R² могут быть также связанными между собой и/или R⁴ и R⁵ могут быть также связанными между собой;

R⁶ и R⁷ каждый независимо отсутствует или обозначает атом водорода, алкильную группу, атом галогена, гетероатом или гидрокарбильную группу, предпочтительно линейную, циклическую или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 углеродных атомов, а в более предпочтительном варианте отсутствует; а

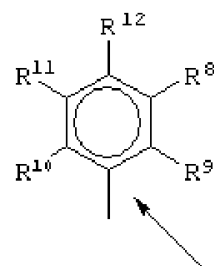
R* отсутствует или обозначает атом водорода, группу, содержащую атом элемента группы 14, атом галогена или гетероатомсодержащую группу.

Понятием "формальный заряд лиганда YZL или YZL'" обозначают заряд всего лиганда без металла и уходящих групп Х.

Выражение "R¹ и R² могут быть также связанными между собой" означает, что R¹ и R² могут быть непосредственно связаны друг с другом или могут быть связаны между собой посредством других групп. Выражение "R⁴ и R⁵ могут быть также связанными между собой" означает, что R⁴ и R⁵ могут быть непосредственно связаны друг с другом или могут быть связаны между собой посредством других групп.

Алкильные группы могут быть линейными и разветвленными алкильными радикалами, алкенильными радикалами, алкинильными радикалами, циклоалкильными радикалами, арильными радикалами, ацильными радикалами, ароильными радикалами, алкоксирадикалами, арилоксирадикалами, алкилтиорадикалами, диалкиламинорадикалами, алкоксикарбонильными радикалами, арилоксикарбонильными радикалами, карбамоильными радикалами, алкил или диалкилкарбамоильными радикалами, ацилоксирадикалами, ациламинорадикалами, ароиламинорадикалами, прямоцепочечными, разветвленными или циклическими алкиленовыми радикалами или их сочетаниями. Под аралкильной группой следует понимать замещенную арильную группу.

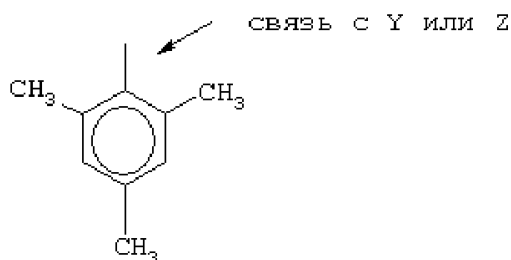
В предпочтительном варианте каждый из R⁴ и R⁵ независимо обозначает группу, отвечающую следующей формуле:



формула 1

в которой каждый с R^8 по R^{12} независимо обозначает водородный атом, алкильную C_1 - C_{40} -группу, галогенидную группу, гетероатом, гетероатомсодержащую группу, включающую до 40 углеродных атомов, предпочтительно линейную или разветвленную алкильную C_1 - C_{20} -группу, предпочтительнее метильную, этильную, пропильную или бутильную группу, две любые группы R могут образовывать циклическую группу и/или гетероциклическую группу. Циклические группы могут быть ароматическими. В предпочтительном варианте каждый из R^9 , R^{10} и R^{12} независимо обозначает метильную, этильную, пропильную или бутильную группу (включая все изомеры), в более предпочтительном варианте R^9 , R^{10} и R^{12} обозначают металльные группы, а R^8 и R^{11} обозначают водородные атомы.

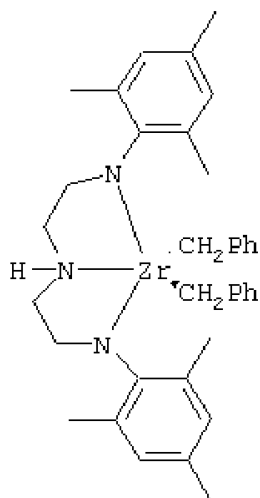
В особенно предпочтительном варианте R^4 и R^5 совместно обозначают группу, отвечающую следующей формуле:



формула 2

В этом варианте M обозначает атом металла группы 4, предпочтительно циркония, титана или гафния, а еще более предпочтительно циркония; каждый из L, Y и Z обозначает атом азота; каждый из R^1 и R^2 обозначает группу $-CH_2-CH_2-$; R^3 обозначает водородный атом; а R^6 и R^7 отсутствуют.

В особенно предпочтительном варианте металлсодержащее соединение с элементом группы 15 отвечает формуле:



соединение I

В формуле соединения I Ph обозначает фенил.

Металлсодержащие соединения с элементами группы 15 по изобретению получают по способам, которые в данной

области техники известны по таким, как представленные в заявке EP-A1 0893454, патенте US №5889128 и в ссылках, приведенных в патенте US №5889128, причем все они включены в настоящее описание в качестве ссылок. В заявке US серийный номер 09/312878, поданной 17 мая 1999 г., описан способ полимеризации в газовой или суспензионной фазе с использованием нанесенного на носитель бисамидного катализатора, причем эта заявка также включена в настоящее описание в качестве ссылки.

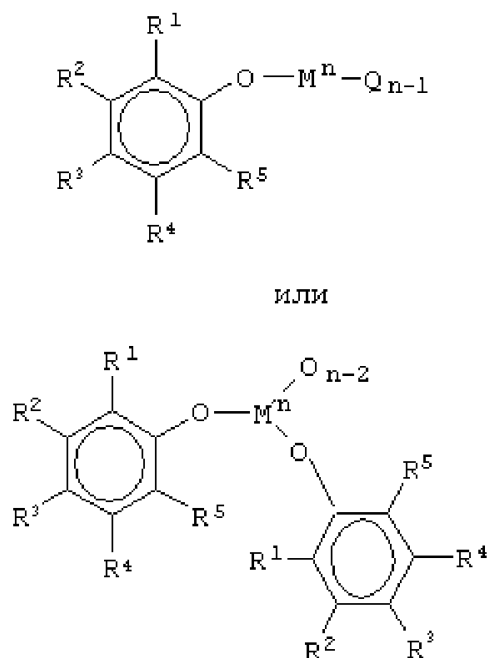
Предпочтительный прямой синтез этих соединений включает взаимодействие нейтрального лиганда (см., например, YZL или YZL' формулы 1 или 2) с M^nX_n (где M обозначает атом металла групп с 3 по 14, n обозначает состояние окисления M, каждый X обозначает анионную группу, такую как галогенидная) в некоординационном или слабокоординационном растворителе, таком как диэтиловый эфир, толуол, ксилол, бензол, метилхлорид и/или гексан, или другой растворитель, температура кипения которого превышает $60^\circ C$, при температуре от примерно $20^\circ C$ до примерно $150^\circ C$ (предпочтительно от $20^\circ C$ до $100^\circ C$), предпочтительно в течение 24 ч или дольше, а затем обработку смеси избытком (таким как четыре или большее число эквивалентов) алкилирующего агента, такого как метилмагнийбромид, в диэтиловом эфире. Магнєвые соли удаляют фильтрованием, а комплекс металла выделяют по стандартным методам.

По одному из вариантов металлсодержащее соединение с элементом группы 15 получают по методу, который включает взаимодействие нейтрального лиганда (см., например, YZL или YZL' формулы 1 или 2) с соединением, отвечающим формуле M^nX_n (где M обозначает атом металла групп с 3 по 14, n обозначает состояние окисления M, а каждый X обозначает анионную уходящую группу), в некоординационном или слабокоординационном растворителе при температуре примерно $20^\circ C$ или выше, предпочтительно при температуре от примерно $20^\circ C$ до примерно $100^\circ C$, а затем обработку смеси избытком алкилирующего агента с последующим выделением комплекса металла. В предпочтительном варианте растворитель характеризуется температурой кипения выше $60^\circ C$, такой как толуол, ксилол, бензол и/или гексан. В другом варианте растворитель включает диэтиловый эфир и/или метилхлорид, любой из которых предпочтителен.

Дополнительную информацию о металлсодержащих соединениях с элементами группы 15 можно почерпнуть в заявке EP-A1 0893454, поданной фирмой Mitsui Chemicals, Inc., в которой описаны амиды переходных металлов, объединенные с активаторами для полимеризации олефинов.

ФЕНОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Другая группа катализаторов, которые могут быть использованы при осуществлении способа по настоящему изобретению, включает один или несколько катализаторов, отвечающих следующим формулам:



в которых R¹ обозначает водородный атом или C₄-C₁₀₀-группу, предпочтительно третичную алкильную группу, предпочтительнее алкильную C₄-C₂₀-группу, предпочтительно третичную алкильную C₄-C₂₀-группу, предпочтительнее нейтральную C₄-C₁₀₀-группу, и может быть связанным или может быть также несвязанным с M, и по меньшей мере один из символов с R² по R⁵ обозначает группу, содержащую гетероатом, а каждый из остальных с R² по R⁵ независимо обозначает водородный атом или C₁-C₁₀₀-группу, предпочтительно алкильную C₄-C₂₀-группу (предпочтительнее бутил, изобутил, пентил, гексил, гептил, изогексил, октил, изооктил, децил, нонил или додецил), и любой из радикалов с R² по R³ также может быть связанным или может быть несвязанным с M, O обозначает атом кислорода, M обозначает атом переходного металла с группы 3 по группу 10 или атом лантанидного металла, предпочтительно металла группы 4, предпочтительнее Ti, Zr или Hf, n обозначает состояние валентности металла M, предпочтительно 2, 3, 4 или 5, Q обозначает алкил, атом галогена, бензильную, амидную, карбоксилатную, карбаматную, тиолатную, гидридную или алкоксидную группу, или связь с группой R, включающей гетероатом, которой может быть любая из групп с R¹ по R⁵.

Гетероатомсодержащей группой может быть любой гетероатом или гетероатом, связанный с атомом углерода, кремния или другим гетероатомом. Предпочтительные гетероатомы включают атомы бора, алюминия, кремния, азота, фосфора, мышьяка, олова, свинца, сурьмы, кислорода, селена, теллура. Особенно предпочтительные гетероатомы включают атомы азота, кислорода, фосфора и серы. Еще более предпочтительные гетероатомы включают атомы кислорода и азота. Сам гетероатом может быть непосредственно связан с феноксидным кольцом или он может быть связанным с другим атомом или атомами, которые связаны с феноксидным кольцом. Гетероатомсодержащая группа

может включать один или несколько одинаковых или разных гетероатомов. Предпочтительные гетероатомсодержащие группы включают остатки иминных, аминных, оксидных, фосфиновых, простых эфиров, кетенов, оксазолинов, гетероциклов, оксазолинов, тиоэфиров и т.п. Особенно предпочтительные гетероатомсодержащие группы включают иминные группы. Любые две смежные группы R могут образовывать кольцевую структуру, предпочтительно 5- или 6-членное кольцо. Подобным же образом эти группы R могут образовывать полициклические структуры. В одном варианте любые две или большее число групп R не образуют 5-членного кольца.

Такие феноксидные катализаторы могут быть активированы активаторами, включая алюминийалкильные соединения (такие как диэтилалюминийхлорид), алюмоксаны, модифицированные алюмоксаны, некоординационные анионы, некоординационные анионы, содержащие металлы или металлоиды группы 13, бораны, бораты и т.п. Дополнительная информация об активаторах содержится в приведенном ниже разделе "АКТИВАТОРЫ".

Настоящее изобретение можно также осуществлять с использованием катализаторов, представленных в заявке EP-A1 0874005, которая включена в настоящее описание в качестве ссылки.

АКТИВАТОРЫ

В предпочтительном варианте катализаторы, предпочтительно соединения металлов группы 15 и/или феноксидные катализаторы, представленные в настоящем описании, объединяют с одним или несколькими активаторами с получением каталитических систем для полимеризации олефинов. Предпочтительные активаторы включают алюминийалкильные соединения (такие как диэтилалюминийхлорид), алюмоксаны, модифицированные алюмоксаны, некоординационные анионы, содержащие атомы металлов или металлоидов группы 13 некоординационные анионы, бораны, бораты и т.п. В объем настоящего изобретения входит применение в качестве активатора алюмоксана или модифицированного алюмоксана и/или также применение ионизирующих активаторов (нейтральных или ионогенных), таких как три(н-бутил)аммонийтетраakis(пентафторфенил)бор- и трисперфторфенилборметаллоидный предшественники, которые ионизируют нейтральное металлоценное соединение. К другим эффективным соединениям относятся трифенилбор, триэтилбор, три-н-бутиламмонийтетраэтилборат, триарилборан и т.п. Иные эффективные соединения включают также алюминатные соли.

В одном варианте катализаторы объединяют с модифицированными алюмоксанами с получением каталитической системы. В предпочтительном варианте ММАО 3А (модифицированный метилалюмоксан в гептане, технически доступный на фирме Akzo Chemicals, Inc. под торговым наименованием Modified Methylalumoxane type 3A, защищенный патентом US №5041584), совмещают с первым и вторым соединениями металлов с получением каталитической системы. Могут

быть также использованы ММАО-4 и ММАО-12.

Существует множество способов получения алюмоксана и модифицированных алюмоксанов, неограничивающие примеры которых представлены в патентах US №№4665208, 4952540, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5308815, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031, 5391793, 5391529, 5041584, 5693838, 5731253 и 5731451, в европейских публикациях EP-A 0561476, EP-B1 0279586 и EP-A 0594218 и в публикации PCT WO 94/10180, которые все в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок.

Ионизирующие соединения могут включать активный протон или какой-либо другой катион, ассоциированный, но некоординированный или только слабокоординированный с оставшимся ионом ионизирующего соединения. Такие соединения и т.п. представлены в европейских публикациях EP-A 0570982, EP-A 0520732, EP-A 0495375, EP-A 0426637, EP-A 0500944, EP-A 0277003 и EP-A 0277004, в патентах US №№5153157, 5198401, 5066741, 5206197, 5241025, 5387568, 5384299, 5502124 и 5643847, которые все в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок. Другие активаторы включают те соединения, которые представлены в публикации PCT WO 98/07515, такие как трис (2,2',2''-нонафтордифенил)фторалюминат, причем эта публикация в полном объеме включена в настоящее описание в качестве ссылки. По изобретению предусмотрено также применение сочетаний активаторов, например сочетаний алюмоксанов с ионизирующими активаторами (см., в частности, публикации PCT WO 94/07928 и WO 95/14044 и патенты US №№5153157 и 5453410, которые все в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок). Принимая во внимание цели настоящего изобретения, предусмотрено также применение таких методов активации, как с использованием облучения и т.п.

Когда применяют два разных катализатора, первое и второе каталитические соединения можно совмещать в молярных соотношениях от 1:1000 до 1000:1, предпочтительно от 1:99 до 99:1, предпочтительнее от 10:90 до 90:10, более предпочтительно от 20:80 до 80:20, еще более предпочтительно от 30:70 до 70:30, еще предпочтительнее от 40:60 до 60:40. Выбор конкретного соотношения обычно зависит от целевого конечного продукта и/или метода активации. Один практический метод определения того конкретного соотношения, которое является наилучшим для получения целевого полимера, состоит в том, чтобы начать с соотношения 1:1, определить целевое свойство образующегося продукта и соответственно отрегулировать соотношение.

В некоторых вариантах одно или несколько вышеуказанных каталитических соединений металлов могут быть использованы в сочетании с металлоценовым соединением с объемистым лигандом (которое активируют перечисленными выше активаторами).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ
МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ТИПА C

ОБЪЕМИСТЫМ ЛИГАНДОМ

При выполнении настоящего изобретения можно также использовать соединение металлоценового типа с объемистыми лигандами (в дальнейшем в настоящем описании они упоминаются так же как металлоцены).

Обычно соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами включают полу- и полносандвичевые соединения, содержащие по одному или несколько объемистых лигандов, связанных с по меньшей мере одним атомом металла. Типичные соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами обычно описывают как содержащие по одному или несколько объемистых лигандов и по одной или несколько уходящих групп, связанных с по меньшей мере одним атомом металла. В одном предпочтительном варианте по меньшей мере один из объемистых лигандов η -связан с атомом металла, наиболее предпочтительно η^5 -связан с атомом металла.

Объемистые лиганды обычно представляют в виде одного или нескольких раскрытых, ациклических или конденсированных колец, или кольцевых систем, или их сочетание. Эти объемистые лиганды, предпочтительно кольца или кольцевые системы, как правило, состоят из атомов, выбранных из атомов элементов групп с 13 по 16 Периодической таблицы элементов, причем предпочтительные атомы выбирают из ряда, включающего углерод, азот, кислород, кремний, серу, фосфор, германий, бор, алюминий и их сочетание. Самые предпочтительные кольца и кольцевые системы состоят из углеродных атомов и представляют собой, в частности, хотя ими их список не ограничен, цикlopentadiенильные лиганды, лигандные структуры цикlopentadiенильного типа или другие лигандные структуры с аналогичной функцией, такие как пентадиеновый, циклооктатетраендиильный и имидный лиганды. Предпочтительный атом металла выбирают из групп с 3 по 15 и из рядов лантаноидов и актиноидов Периодической таблицы элементов. Предпочтительным атомом металла является атом переходного металла групп с 4 по 12, более предпочтительно групп 4, 5 и 6, а наиболее предпочтительно группы 4.

По одному из вариантов каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами отвечают формуле:



где M обозначает атом металла, который может относиться к металлам групп с 3 по 12 Периодической таблицы элементов или к ряду лантаноидов, или актиноидов Периодической таблицы элементов, причем предпочтительным значением M является атом переходного металла группы 4, 5 или 6, более предпочтительным значением M является атом переходного металла группы 4, а еще более предпочтительным значением M является атом циркония, гафния или титана.

Объемистыми лигандами L^A и L^B являются раскрытые, ациклические или конденсированные кольца или кольцевые системы, которые представляют собой любую вспомогательную лигандную систему, включающую незамещенные или замещенные

циклопентадиенильные лиганды или лиганды циклопентадиенильного типа, гетероатомзамещенные и/или гетероатомсодержащие лиганды циклопентадиенильного типа. Неограничивающие примеры объемистых лигандов включают циклопентадиенильные лиганды, циклопентафенантренильные лиганды, инденильные лиганды, бензинденильные лиганды, флуоренильные лиганды, октагидрофлуоренильные лиганды, циклооктатетраендиленные лиганды, циклопентациклододеценовые лиганды, азенильные лиганды, азуленовые лиганды, пенталеновые лиганды, фосфоильные лиганды, фосфиниминовые (см. WO 99/40125), пирролильные лиганды, пиразолильные лиганды, карбазолильные лиганды, борабензольные лиганды и т.п., включая их гидрогенизированные варианты, например тетрагидроинденильные лиганды. По одному из вариантов L^A и L^B могут обозначать лиганды любых других структур, способных к образованию с M η -связи, предпочтительно η^5 -связи с M , а наиболее предпочтительно η^5 -связи. Тем не менее в другом варианте атомная молекулярная масса (M_w) L^A или L^B превышает 60 ат. ед. массы, предпочтительно превышает 65 ат. ед. массы. В еще одном варианте L^A и L^B могут включать по одному или несколько гетероатомов, в частности азота, кремния, бора, германия, серы и фосфора, в сочетании с углеродными атомами с образованием раскрытого, ациклического или, что предпочтительно, конденсированного кольца или кольцевой системы, например гетероциклопентадиенильного вспомогательного лиганда. Другие объемистые лиганды L^A и L^B включают, хотя ими их список не ограничен, объемистые остатки амидов, фосфидов, алкоксидов, арилоксидов, имидов, карболидов, боролидов, порфиринов, фталоцианинов, корринов и другие полиазомакроциклы. Каждый из L^A и L^B может независимо обозначать объемистый лиганд такого же типа, как связанный с M , или другого типа. В одном из вариантов в формуле (III) содержится только один лиганд - либо L^A , либо L^B .

Каждый из L^A и L^B может быть независимо незамещенным или замещенным сочетанием замещающих групп R . Неограничивающие примеры замещающих групп R включают одну или несколько групп, выбранных из водородного атома, линейных и разветвленных алкильных радикалов и алкенильных радикалов, алкинильных радикалов, циклоалкильных радикалов и арильных радикалов, ацильных радикалов, ароильных радикалов, алкоксирадикалов, арилоксирадикалов, алкилтиорадикалов, диалкиламинорадикалов, алкоксикарбонильных радикалов, арилоксикарбонильных радикалов, карбамоильных радикалов, алкил- и диалкилкарбамоильных радикалов, ацилоксирадикалов, ациламинорадикалов, ароиламинорадикалов, прямоцепочечных, разветвленных и циклических алкиленовых радикалов и их сочетания. В предпочтительном варианте замещающая

группа R содержит до 50 неводородных атомов, предпочтительно от 1 до 30 углеродных атомов, которые также могут быть замещены атомами галогенов, гетероатомами или т.п. Неограничивающие примеры алкильных заместителей R охватывают метильную, этильную, пропильную, бутильную, пентильную, гексильную, циклопентильную, циклогексильную, бензильную, фенильную группы и т.п., включая все их изомеры, например третичный бутил, изопропил и т.п. К другим гидрокарбильным радикалам относятся фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил, хлорбензил и гидрокарбилзамещенные металлоидорганические радикалы, включая триметилсилил, триметилгермил, метилдиэтилсилил и т.п.; галокарбилзамещенные металлоидорганические радикалы, включая трис(трифторметил)силил, метилбис(дифторметил)силил, бромметилдиметилгермил и т.п.; дизамещенные борсодержащие радикалы, включая, например, диметилбор; дизамещенные пниктогеновые радикалы, включая диметиламин, диметилфосфин, дифениламин, метилфенилфосфин; халькогеновые радикалы, включая метокси, этокси, пропокси, фенокси, метилсульфидные и этилсульфидные. К неводородным заместителям R относятся атомы углерода, кремния, бора, алюминия, азота, фосфора, кислорода, олова, серы, германия и т.п., включая олефины, такие как, хотя ими их список не ограничен, олефиновоненасыщенные заместители, включая лиганды с концевыми винильными группами, например бут-3-енил, проп-2-енил, гекс-5-енил и т.п. Кроме того, по меньшей мере две группы R , предпочтительно две смежные группы R связаны с образованием кольцевой структуры, содержащей от 3 до 30 атомов, выбранных из углерода, азота, кислорода, фосфора, кремния, германия, алюминия, бора и их сочетания. Замещающая группа R , такая как 1-бутанил, с атомом металла M может также образовывать сигму-связь.

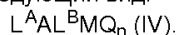
С атомом металла M могут быть связаны другие лиганды, такие как по меньшей мере одна уходящая группа Q . В одном из вариантов Q обозначает моноанионный подвижный лиганд, образующий с M сигму-связь. В зависимости от состояния окисления атома металла значение n является 0, 1 или 2, вследствие чего вышеприведенная формула (III) отображает нейтральное каталитическое соединение металлоценового типа с объемистым лигандом.

Неограничивающие примеры лигандов Q включают остатки слабых оснований, таких как амины, фосфины, простые эфиры, карбоксилаты, диены, гидрокарбильные радикалы, каждый из которых содержит от 1 до 20 углеродных атомов, гидриды, атомы галогенов и т.п. и их сочетания. В другом варианте два или большее число лигандов Q образуют часть конденсированного кольца или кольцевой системы. Другие примеры лигандов Q включают те заместители у R , которые указаны выше, включая циклобутильный, циклогексильный,

гептильный, толильный, трифторметильный, тетраметилоновый, пентаметилоновый, метилиденовый, метокси-, этокси-, пропокси-, фенокси-, бис(N-метиланилидный), диметиламидный, диметилфосфидный радикалы и т.п.

Обе группы L могут быть связаны между собой мостиковой группой A, как описано ниже.

По одному из вариантов каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами по изобретению включают те соединения формулы (III), у которых L^A и L^B связаны между собой по меньшей мере одной мостиковой группой A, вследствие чего эта формула приобретает следующий вид:



Эти соединения с мостиковыми связями, отвечающие формуле (IV), известны как связанные мостиком каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами. L^A , L^B , M, Q и n имеют значения, указанные выше. Неограничивающие примеры связывающей мостиковой группы A включают мостиковые группы, содержащие по меньшей мере по одному атому групп с 13 по 16, часто называемые двухвалентными остатками, такие как, хотя ими их список не ограничен, по меньшей мере один из атомов углерода, кислорода, азота, кремния, алюминия, бора, германия и олова и их сочетания. Предпочтительная мостиковая группа A включает атом углерода, кремния или германия, наиболее предпочтительная группа A включает по меньшей мере один атом кремния или по меньшей мере один атом углерода. Мостиковая группа A может также включать замещающие группы R, которые указаны выше, включая атомы галогенов и железа. Не ограничивающие примеры мостиковой группы A могут быть представлены с помощью формул R'_2C , R'_2Si , $R'_2SiR'_2Si$, R'_2Ge , R'_2P , где R' независимо обозначает радикал, который представляет собой остаток гидрида, гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, галокарбил, замещенный галокарбил, гидрокарбилзамещенный металлоидорганический остаток, галокарбилзамещенный металлоидорганический остаток, днзамещенный бор, дизамещенный пниктоген, замещенный халькоген или атом галогена, или две или большее число групп R' могут быть связанными с образованием кольца или кольцевой системы. По одному из вариантов связанные мостиками каталитические соединения металлоценового типа с объемистым лигандом формулы (IV) содержат по две или большее число мостиковых групп A (см. EP-B1 664301).

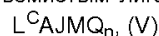
По одному из вариантов каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами представляют собой те соединения, у которых заместители R объемистых лигандов L^A и L^B формул (III) и (IV) замещены одинаковым или разным числом заместителей у каждого из таких объемистых лигандов. В другом варианте объемистые лиганды L^A и L^B формул (III) и (IV) различны.

K прочим металлоценовым

каталитическим соединениям и каталитическим системам металлоценового типа с объемистыми лигандами, которые могут быть использованы по изобретению, можно отнести те, которые представлены в патентах US №№5064802, 5145819, 5149819, 5243001, 5239022, 5276208, 5296434, 5321106, 5329031, 5304614, 5677401, 5723398, 5753578, 5854363, 5856547, 5858903, 5859158, 5900517 и 5939503, в публикациях PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 и WO 99/14221 и в европейских публикациях EP-A 0578838, EP-A 0638595, EP-B 0513380, EP-A1 0816372, EP-A2 0839834, EP-B1 0632819, EP-B1 0748821 и EP-B1 0757996, причем все они в полном объеме включены в настоящем описании в качестве ссылок.

В одном из вариантов каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами, которые могут быть использованы по изобретению, включают соединения металлоценового типа, содержащие по одному объемистому лиганду со связанным мостиком гетероатомом. Катализаторы и каталитические системы этих типов представлены, например, в публикациях PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 и WO 99/20637, в патентах US №№5057475, 5096867, 5055438, 5198401, 5227440 и 5264405 и в европейской публикации EP-A 0420436, причем все они в полном объеме включены в настоящем описании в качестве ссылок.

По этому варианту каталитическое соединение металлоценового типа с объемистым лигандом отвечает формуле:



где M обозначает атом металла групп с 3 по 16 или атом металла, выбранного из рядов актиноидов и лантаноидов Периодической таблицы элементов, причем предпочтительным значением M является атом переходного металла групп с 4 по 12, более предпочтительным значением M является атом переходного металла группы 4, 5 или 6, а наиболее предпочтительным значением M является атом переходного металла группы 4 в любом состоянии окисления, в особенности атом титана; L^C обозначает замещенный или незамещенный объемистый лиганд, связанный с M; J связан с M; A связан с M и J; J обозначает гетероатомсодержащий вспомогательный лиганд; A обозначает мостиковую группу; Q обозначает одновалентный анионный лиганд; а n обозначает целое число 0, 1 или 2. В вышеприведенной формуле (V) L^C , A и J образуют конденсированную кольцевую систему. В одном из вариантов формулы (V) L^C имеет такие же значения, как указанные выше для L^A , а A, M и Q в формуле (V) имеют значения, указанные выше для формулы (III).

В формуле (V) J обозначает гетероатомсодержащий лиганд, у которого J обозначает элемент группы 15 Периодической таблицы элементов с координационным числом три или элемент группы 16 с координационным числом два. В предпочтительном варианте J содержит атом

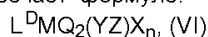
азота, фосфора, кислорода или серы, причем наиболее предпочтителен атом азота.

В одном из вариантов выполнения изобретения каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами представляют собой гетероциклические лигандные комплексы, объемистые лиганды которых, кольца или кольцевые системы включают по одному или несколько гетероатомов или их сочетание. Неограничивающие примеры гетероатомов включают атомы элементов групп с 13 по 16, предпочтительно атомы азота, бора, серы, кислорода, алюминия, кремния, фосфора и олова. Примеры таких каталитических соединений металлоценового типа с объемистыми лигандами представлены в заявках WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 и WO 98/22486, в EP-A1 0874005 и патентах US №№5637660, 5539124, 5554775, 5756611, 5233049, 5744417 и 5856258, которые все включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В другом варианте каталитические соединения металлоценового типа с объемистыми лигандами представляют собой те комплексы, которые известны как катализаторы с переходным металлом на основе бидентатных лигандов, содержащих пиридиновые или хинолиновые остатки, такие как те, что представлены в заявке US, серийный номер 09/103620, поданной 23 июня 1998 г., которая включена в настоящее описание в качестве ссылки. В еще одном варианте каталитическими соединениями металлоценового типа с объемистыми лигандами являются те, которые представлены в публикациях PCT WO 99/01481 и WO 98/42664, которые в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В предпочтительном варианте каталитическое соединение металлоценового типа с объемистым лигандом представляет собой комплекс металла, предпочтительно переходного металла, объемистого лиганда, предпочтительно замещенного или незамещенного пи-связанного лиганда, и одного или нескольких гетероаллильных остатков, такой, как те, которые представлены в патентах US №№5527752 и 5747406 и в заявке EP-B1 0735057, которые все в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок.

По особенно предпочтительному варианту другое соединение металла или второе соединение металла представляет собой каталитическое соединение металлоценового типа с объемистым лигандом, которое отвечает формуле:



где M обозначает атом металла групп с 3 по 16, предпочтительно атом переходного металла групп с 4 по 12, а наиболее предпочтительно атом переходного металла группы 4, 5 или 6; L^D обозначает объемистый лиганд, который связан с M; каждый Q независимо связан с M, а $Q_2(YZ)$ образует лиганд, предпочтительно однозарядный полидентатный лиганд; A или Q обозначает одновалентный анионный лиганд, также связанный с M; X обозначает одновалентную анионную группу, когда n обозначает 2, или X обозначает двухвалентную анионную группу, когда n обозначает 1; n обозначает 1 или 2.

В формуле (VI) L и M имеют значения, указанные выше для формулы (III); Q имеет значения, указанные выше для формулы (III), предпочтительные значения Q выбирают из ряда, включающего -O-, -NR-, -CR₂- и -S-; Y обозначает либо C либо S; значения Z выбирают из ряда, включающего -OR-, -NR₂-, -CR₃-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂-, -H, замещенные и незамещенные арильные группы, при условии, что когда Q обозначает -NR-, значения Z выбирают из ряда, включающего -OR-, -NR₂-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂ и -H; значения R выбирают из ряда, включающего атомы углерода, кремния, азота, кислорода и/или фосфора, причем предпочтительным значением R является углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 углеродных атомов, наиболее предпочтительно алкильная, циклоалкильная или арильная группа; p обозначает целое число от 1 до 4, предпочтительно 1 или 2; X обозначает одновалентную анионную группу, когда n обозначает 2 или X обозначает двухвалентную анионную группу, когда n обозначает 1; предпочтительным значением X является карбаматный, карбоксилатный или другой гетероаллильный остаток, отображаемый сочетанием Q, Y и Z.

РАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ СУШКА

Далее в предпочтительном варианте соединения металлов и/или активаторы объединяют с материалом порошкообразного наполнителя, а затем сушат распылением, предпочтительно с получением сыпучего порошка.

Распылительную сушку можно осуществлять с использованием любого средства, известного в данной области техники (см., например, EP-B1 0668295, US 5674795 и US 5672669, в которых конкретно описана распылительная сушка катализаторов на носителях). Обычно катализаторы можно сушить распылением путем перевода каталитического соединения металла и активатора в раствор, предоставления им возможности взаимодействовать, а затем добавления материала наполнителя, такого как продукт Cabosil™, с последующим принудительным пропусканием этого раствора под высоким давлением через форсунку. Катализатор можно напылять на поверхность или распылять таким образом, чтобы капельки высыхали в воздушном пространстве. Обычно применяемый метод состоит в диспергировании диоксида кремния в толуоле, перемешивании в активаторном растворе и затем перемешивании в растворе каталитического предшественника. Типичная концентрация суспензии составляет примерно от 5 до 8 мас.%. До распылительной сушки эту композицию можно хранить в виде суспензии в течение 30 мин с умеренным перемешиванием или встряхиванием вручную для сохранения ее суспензионного состояния. В одном предпочтительном варианте высушенный материал включает примерно от 40 до 50 мас.% активатора (предпочтительно алюмоксана), от 50 до 60% SiO₂ и примерно 2 мас.% каталитического соединения металла.

В случаях простых смесей каталитических соединений металлов два или большее число каталитических соединений металлов можно добавлять совместно в целевом соотношении

на последней стадии. В другом варианте возможны более сложные методы, такие как добавление в смесь активатора/наполнителя первого каталитического соединения металла с выдержкой в течение определенного времени t для взаимодействия, с последующими добавлением раствора второго каталитического соединения металла, перемешиванием в течение другого определенного времени x , после которого смесь совместно распыляют. Наконец, в смеси активатора/наполнителя перед добавлением первого каталитического соединения металла может содержаться другая добавка, такая как 1-гексен, в количестве примерно 10 об. %.

В другом варианте соединение металлоценового типа с объемистым лигандом и необязательный активатор можно объединять с высушенными распылением катализаторами по настоящему изобретению, а затем вводить в реактор.

В еще одном варианте в смесь добавляют связующие вещества. Их можно добавлять в качестве средства улучшения морфологии частиц, т.е. сужения распределения частиц по размерам, уменьшения пористости частиц и создания возможности уменьшить количество алюминоксана, который действует как "связующее вещество".

ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ИЗОБРЕТЕНИЮ

Описанные выше катализаторы и каталитические системы приемлемы для применения в процессе полимеризации по изобретению. Процессы полимеризации по изобретению включают процессы в растворе, газовой или суспензионной фазе, или в их сочетании, причем наиболее предпочтителен процесс в газовой или суспензионной фазе.

По одному из вариантов объектом настоящего изобретения являются реакции полимеризации и сополимеризации в суспензионной или газовой фазе, включая полимеризацию одного или нескольких мономеров, содержащих от 2 до 30 углеродных атомов каждый, предпочтительно от 2 до 12 углеродных атомов, а более предпочтительно от 2 до 8 углеродных атомов. Изобретение особенно хорошо подходит для реакций сополимеризации, включающих полимеризацию одного или нескольких таких олефиновых мономеров, как как этилен, пропилен, бутен-1, пентен-1, 4-метилпентен-1, гексен-1, октен-1, децен-1, 3-метилпентен-1, 3,5,5-триметилгексен-1, циклические олефины и их сочетания. К другим мономерам можно отнести виниловые мономеры, диолефины, такие как диены, полиены, норборненовый и норборнадиеновый мономеры. В предпочтительном варианте получают сополимер этилена, для чего в качестве сомономера используют по меньшей мере один альфа-олефин, содержащий от 4 до 15 углеродных атомов, предпочтительно от 4 до 12 углеродных атомов, более предпочтительно от 4 до 8 углеродных атомов, а наиболее предпочтительно от 4 до 7 углеродных атомов. По другому варианту с применением представленного в настоящем описании изобретения можно полимеризовать или сополимеризовать геминально дизамещенные олефины, описанные в WO 98/37109.

В еще одном варианте этилен или пропилен полимеризуют с по меньшей мере двумя разными сомономерами, получая тройной сополимер. Предпочтительные сомомеры представляют собой сочетание альфа-олефиновых мономеров, каждый из которых содержит от 4 до 10 углеродных атомов, более предпочтительно от 4 до 8 углеродных атомов, необязательно с по меньшей мере одним диеновым мономером. Предпочтительные тройные сополимеры включают сополимеры таких сочетаний, как этилен/бутен-1/гексен-1, этилен/пропилен/бутен-1, пропилен/этилен/гексен-1, этилен/пропилен/норборнен и т.п.

В особенно предпочтительном варианте способ по изобретению предназначен для полимеризации этилена и по меньшей мере одного сомономера, содержащего от 4 до 8 углеродных атомов, предпочтительно от 4 до 7 углеродных атомов. Конкретными сомономерами являются бутен-1, 4-метилпентен-1, гексен-1 и октен-1, причем наиболее предпочтительны гексен-1 и/или бутен-1.

В процессе газозфазной полимеризации, как правило, применяют непрерывный цикл, в одной части реакторной системы которого циркулирующий газовый поток, по-другому известный как рецикловый поток или псевдоожижающая среда, нагревается в реакторе за счет теплоты полимеризации. Это тепло отводят из рецикловой композиции в другой части цикла посредством охлаждающей системы вне реактора. Обычно в газозфазном процессе получения полимеров с псевдоожиженным слоем через этот псевдоожиженный слой в присутствии катализатора в реакционных условиях непрерывно циркулирует газообразный поток, включающий один или несколько мономеров. Этот газообразный поток из псевдоожиженного слоя отводят и возвращают в реактор. Одновременно из реактора отводят полимерный продукт, а вместо полимеризованного мономера добавляют свежего мономера (см., например, патенты US №4543399, 4588790, 5028670, 5317036, 5352749, 5405922, 5436304, 5453471, 5462999, 5616661 и 5668228, причем все они в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок).

Манометрическое давление в реакторе в ходе проведения газозфазного процесса можно варьировать от примерно 10 фунтов/кв. дюйм (69 кПа) до примерно 500 фунтов/кв. дюйм (3448 кПа), предпочтительно в интервале от примерно 100 фунтов/кв. дюйм (690 кПа) до примерно 400 фунтов/кв. дюйм (2759 кПа), более предпочтительно в интервале от примерно 200 фунтов/кв. дюйм (1379 кПа) до примерно 400 фунтов/кв. дюйм (2759 кПа), еще более предпочтительно в интервале от примерно 250 фунтов/кв. дюйм (1724 кПа) до примерно 350 фунтов/кв. дюйм (2414 кПа).

При проведении газозфазного процесса температуру в реакторе можно варьировать от примерно 30 до примерно 120° С, предпочтительно от примерно 60 до примерно 115° С, более предпочтительно в интервале от примерно 70 до примерно 110° С, а наиболее предпочтительно в интервале от примерно 70 до примерно 95° С.

На производительность катализатора или каталитической системы влияет парциальное давление основного мономера. Предпочтительное мольное процентное содержание основного мономера, этилена или пропилена, предпочтительно этилена составляет от примерно 25 до 90 мол.%, а абсолютное парциальное давление мономера находится в интервале от примерно 75 фунтов/кв. дюйм (517 кПа) до примерно 300 фунтов/кв. дюйм (2069 кПа), что соответствует типичным условиям при проведении газофазного полимеризационного процесса.

В предпочтительном варианте реактор, применяемый при выполнении настоящего изобретения, и способ по изобретению обеспечивают возможность получения от больше 500 фунтов полимера в час (227 кг/ч) до примерно 200000 фунтов/ч (90900 кг/ч) или больше полимера, предпочтительно больше 1000 фунтов/ч (455 кг/ч), более предпочтительно больше 10000 фунтов/ч (4540 кг/ч), еще более предпочтительно больше 25000 фунтов/ч (11300 кг/ч), еще предпочтительнее больше 35000 фунтов/ч (15900 кг/ч), однако еще более предпочтительно больше 50000 фунтов/ч (22700 кг/ч), а наиболее предпочтительно от больше 65000 фунтов/ч (29000 кг/ч) до больше 100000 фунтов/ч (45500 кг/ч).

Другие газофазные процессы, для проведения которых предназначен способ по изобретению, включают те, которые представлены в патентах US №№5627242, 5665818 и 5677375 и в европейских публикациях EP-A 0794200, EP-A 0802202 и EP-B 0634421, которые все в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В ходе проведения процесса суспензионной полимеризации обычно создают давление в интервале от примерно 1 до примерно 50 ат и даже выше и температуру в интервале от 0 до примерно 120° C. В процессе суспензионной полимеризации суспензию твердого порошкообразного полимера готовят в среде жидкого полимеризационного разбавителя, в который вводят этилен и сомомеры, а часто совместно с катализатором добавляют водород. Суспензию, включающую разбавитель, из реактора периодически или непрерывно удаляют, после чего от полимера отделяют летучие компоненты и необязательно после перегонки возвращают в реактор. В качестве жидкого разбавителя в полимеризационной среде, как правило, используют алкан, содержащий от 3 до 7 углеродных атомов, предпочтительно разветвленный алкан. Используемая среда в условиях полимеризации должна быть жидкой и относительно инертной. Когда применяют пропановую среду, процесс следует проводить при температуре и под давлением, которые превышают критические параметры реакционного разбавителя. Предпочтительной используемой средой является гексан или изобутан.

Предпочтительный метод полимеризации, применяемый в одном из вариантов выполнения изобретения, называют полимеризацией с материалом в порошкообразной форме или суспензионным методом, в котором поддерживают более

низкую температуру, чем та, при которой полимер переходит в раствор. Такой метод в данной области техники хорошо известен и изложен, например, в патенте US №3248179, который в полном объеме включен в настоящее описание в качестве ссылки. Предпочтительная температура в процессе с материалом в порошкообразной форме находится в интервале от примерно 185° F (85° C) до примерно 230° F (110° C). Двумя предпочтительными методами в процессе суспензионной полимеризации являются те, которые осуществляют с применением реактора с циркуляцией, и методы с применением множества реакторов смешения, размещенных последовательно, параллельно или с сочетанием этих компоновок. Неограничивающие примеры суспензионных методов включают методы с реакторами непрерывного действия с циркуляцией или смешения. Кроме того, другие примеры суспензионных методов представлены в патенте US №4613484, который в полном объеме включен в настоящее описание в качестве ссылки.

В другом варианте суспензионный процесс проводят непрерывно в реакторе с циркуляцией. Катализатор в виде суспензии в изобутане или в форме сухого сыпучего порошка через одинаковые промежутки времени инжектируют в контур реактора, который сам заполнен циркулирующей суспензией растущих полимерных частиц в изобутановом разбавителе, содержащем мономер и сомономер. В качестве средства регулирования молекулярной массы можно добавлять необязательный водород. В зависимости от целевой плотности полимера в реакторе поддерживают манометрическое давление от примерно 525 до 625 фунтов/кв. дюйм (от 3620 до 4309 кПа) и температуру в интервале от примерно 140 до примерно 220° F (от примерно 60 до примерно 104° C). Тепло реакции отводят через стенку контура, поскольку значительная часть реактора выполнена в форме трубы с двойной рубашкой. Суспензию из реактора через одинаковые интервалы времени или непрерывно удаляют в последовательно размещенные нагретый сосуд для мгновенного однократного равновесного испарения под низким давлением, вращающуюся сушилку и продуваемую азотом колонну для удаления изобутанового разбавителя и всех непрореагировавших мономера и сомономеров. После этого полученный свободный от углеводородов порошок компаундируют для применения с различными целями.

В еще одном варианте реактор, применяемый в суспензионном способе по изобретению, и способ по изобретению обеспечивают возможность получения больше 2000 фунтов полимера в час (907 кг/ч), более предпочтительно больше 5000 фунтов/ч (2268 кг/ч), а наиболее предпочтительно больше 10000 фунтов/ч (4540 кг/ч). В другом варианте в суспензионном реакторе, применяемом в способе по изобретению, получают больше 15000 фунтов полимера в час (6804 кг/ч), предпочтительно от более 25000 фунтов/ч (11340 кг/ч) до примерно 100000 фунтов/ч (45500 кг/ч).

В другом варианте при осуществлении

суспензионного способа по изобретению общее манометрическое давление в реакторе находится в интервале от 400 фунтов/кв. дюйм (2758 кПа) до 800 фунтов/кв. дюйм (5516 кПа), предпочтительно от 450 фунтов/кв. дюйм (3103 кПа) до примерно 700 фунтов/кв. дюйм (4827 кПа), более предпочтительно от 500 фунтов/кв. дюйм (3448 кПа) до примерно 650 фунтов/кв. дюйм (4482 кПа), а наиболее предпочтительно от примерно 525 фунтов/кв. дюйм (3620 кПа) до 625 фунтов/кв. дюйм (4309 кПа).

Тем не менее по еще одному варианту при осуществлении суспензионного способа по изобретению концентрация этилена в жидкой реакторной среде находится в интервале от примерно 1 до 10 мас.%, предпочтительно от примерно 2 до примерно 7 мас.%, более предпочтительно от примерно 2,5 до примерно 6 мас.%, а наиболее предпочтительно от примерно 3 до примерно 6 мас. %.

Предпочтительный вариант способа по изобретению состоит в том, что процесс, предпочтительно суспензионный или газофазный процесс, проводят в отсутствие или практически в отсутствие каких-либо очищающих добавок, таких как триэтилалюминий, триметилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, диэтилалюминийхлорид, дибутилцинк и т.п. Этот предпочтительный способ представлен в публикации PCT WO 96/08520 и патенте US №5712352, которые в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В другом предпочтительном варианте один или все катализаторы объединяют со стеаратом металла, взятом в количестве до 10 мас.% (предпочтительно со стеаратом алюминия, более предпочтительно с дистеаратом алюминия) в пересчете на массу катализатора, всего носителя и стеарата, предпочтительно от примерно 2 до 3 мас.%. В другом варианте в реактор направляют раствор стеарата металла. По еще одному варианту стеарат металла смешивают с катализатором и направляют в реактор отдельно. Эти агенты можно смешивать с катализатором или можно подавать в реактор в растворе совместно или без каталитической системы или ее компонентов.

В предпочтительном варианте получаемый полиолефин, как правило, обладает индексом расплава, который определяют согласно стандарту ASTM D-1238, условие E, при 190° C, 3000 г/10 мин или меньше. В предпочтительном варианте полиолефин представляет собой этиленовый гомополимер или сополимер. В предпочтительном варианте для некоторых целей применения, таких как изготовление пленок, формованных изделий и т.п., предпочтителен индекс расплава 100 г/10 мин или меньше. При изготовлении некоторых пленок и формованных изделий предпочтителен индекс расплава 10 г/10 мин. В предпочтительном варианте молекулярная масса получаемого полимера составляет 200000 Да или больше.

В предпочтительном варианте вышеописанную каталитическую систему используют для получения полиэтилена, обладающего плотностью в пределах от 0,88

до 0,970 г/см (как ее определяют по стандарту ASTM 2839) и индексом расплава 1,0 г/10 мин или меньше (как его определяют по стандарту ASTM D-1238, условие E, при 190° C). В предпочтительном варианте получают полиэтилен, индекс расплава которого находится в пределах от 0,01 до 10 дг/мин. В некоторых вариантах предпочтительна, по-видимому, плотность от 0,915 до 0,940 г/см, а в других вариантах предпочтительна плотность от 0,930 до 0,960 г/см³.

Далее полиолефины можно перерабатывать изготовлением пленок, формованных изделий, листовых материалов, оболочек для проводов и кабелей и т.п. Пленки можно изготавливать по любому из обычных методов, известных в данной области техники, включая экструзию, совместную экструзию, послойное формование, раздувку и налив. Пленку можно изготавливать в процессе формования плоской или рукавной пленки, после которого возможно ориентирование в одноосном направлении или в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости пленки с одинаковыми или разными степенями вытяжки. Ориентацию можно осуществлять с одинаковыми в обоих направлениях или разными степенями вытяжки. Особенно предпочтительные методы формования пленок из полимеров включают экструзию и совместную экструзию на технологической линии для формования пленки с раздувкой или наливом.

Изготавливаемые пленки могут, кроме того, включать добавки, такие как модификатор скольжения, средство против слипания, антиоксиданты, пигменты, наполнители, средство против помутнения, УФ-стабилизаторы, антистатик, вещества для улучшения технологических свойств, нейтрализаторы, смазки, поверхностно-активные вещества, пигменты, красители и зародыши кристаллизации. Предпочтительные добавки включают диоксид кремния, синтетический кремнезем, диоксид титана, полидиметилсилоксан, карбонат кальция, стеараты металлов, такие как стеарат кальция и стеарат цинка, тальк, BaSO₄, диатомовую землю, воск, углеродную сажу, антипирены, низкомолекулярные смолы, углеводородные смолы, стеклянный бисер и т.п. Эти добавки могут содержаться в количествах, которые, как правило, эффективны, хорошо известны в данной области техники, в частности от 0,001 до 10 мас. %.

Настоящее изобретение далее относится к "библиотеке" множества соединений металлов, отвечающих вышеприведенной формуле. Такие "библиотеки" в дальнейшем могут быть использованы для одновременного параллельного сортирования катализаторов с применением сочетания "библиотеки" с одним или несколькими олефинами, предпочтительно с целью определить относительные возможности разных соединений.

ПРИМЕРЫ

Mn и Mw определяли гелепроникающей хроматографией в приборе для ГПХ Waters 150° C, оборудованном дифференциальными детекторами показателя преломления. Колонки прибора для ГПХ калибровали

проведением экспериментов с использованием ряда полистирольных эталонов с узким молекулярно-массовым распределением и молекулярные массы рассчитывали с применением коэффициентов Марка-Хувинка для испытываемого полимера.

Плотность определяли в соответствии со стандартом ASTM D-1505.

Индекс расплава (ИР), ИР₂ и ир₂₁ определяли в соответствии со стандартом ASTM D-1238, условие E, при 190 ° C.

Соотношение индексов расплава (СИР) представляет собой соотношение между ИР₂₁ и ИР₂, которое определяли по стандарту ASTM D-1238.

MMP означает соотношение Mw/Mn.

A обозначает

$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$

B обозначает

$[(2\text{-Me-нафтил})\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$

C обозначает

$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{HfBz}_2$

Пример 1

Получение лиганда

$[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$

В 2-литровую одnogорлую колбу Шленка в атмосфере сухого азота, не содержавшего кислорода, вводили вал магнитной мешалки и загружали 23,450 г (0,227 моля) диэтилентриамин, 90,51 г (0,455 моля) 2-броммезитилена, 1,041 г (1,14 ммоль) трис(дибензилиденацетон)дипалладия, 2,123 г (3,41 ммоль) рацемического 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-динафтила (рацемического ДИНАФ), 65,535 г (0,682 моля) трет-бутоксид натрия и 800 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали и нагревали до 100° C. По прошествии 18 ч реакцию завершали, о чем судили по данным протонной ЯМР-спектроскопии. Все остальные операции можно было проводить на воздухе. Весь растворитель удаляли под вакуумом и остатки растворяли в 1 л диэтилового эфира. Раствор в диэтиловом эфире промывали 3 порциями по 250 мл воды, а затем насыщенным водным NaCl (180 г в 500 мл) и сушили над 30 г сульфата магния. В результате удаления под вакуумом диэтилового эфира в виде красного масла получали вещество, которое сушили под вакуумом при 70° C в течение 12 ч с получением 71,10 г (выход: 92%) продукта. ¹H-ЯМР (C₆D₆, δ): 6,83 (s, 4), 3,39 (широкий s, 2), 2,86 (t, 4), 2,49 (t, 4), 2,27 (s, 12), 2,21 (s, 6), 0,68 (широкий s, 1).

Пример 2 (получение катализатора A)

Получение

$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$

В 500-миллилитровую круглодонную колбу в атмосфере сухого азота, не содержавшего кислорода, вводили вал магнитной мешалки, 41,729 г (91,56 ммоль) тетрабензилциркония (фирма Boulder Scientific) и 300 мл толуола. При перемешивании в течение 1 мин добавляли 32,773 г (96,52 ммоль) твердого лиганда HN₃ (примера 1) (целевое соединение выпадало в осадок). Объем суспензии уменьшали до 100 мл и с перемешиванием добавляли 300 мл пентана. Твердый желто-оранжевый продукт собирали фильтрованием и сушили под вакуумом (44,811 г, 80%-ный выход). ¹H-ЯМР

(C₆D₆, δ): 7,22-6,81 (m, 12), 5,90 (d, 2), 3,38 (m, 2), 3,11 (m, 2), 3,01 (m, 1), 2,49 (m, 4), 2,43 (s, 6), 2,41 (s, 6), 2,18 (s, 6), 1,89 (s, 2), 0,96 (s, 2).

Пример 3 (получение катализатора C)

Получение

$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$

В 250-миллилитровую круглодонную колбу в атмосфере сухого азота, не содержавшего кислорода, вводили вал магнитной мешалки, 4,063 г (7,482 ммоль) тетрабензилhafния и 150 мл толуола. При перемешивании в течение 1 мин добавляли 2,545 г (7,495 ммоль) твердого лиганда HN₃ (примера 1) (целевое соединение выпадало в осадок). Объем суспензии уменьшали до 30 мл и с перемешиванием добавляли 120 мл пентана. Твердый бледно-желтый продукт собирали фильтрованием и сушили под вакуумом (4,562 г, 87%-ный выход). ¹H-ЯМР (C₆D₆, δ): 7,21-6,79 (m, 12), 6,16 (d, 2), 3,39 (m, 2), 3,14 (m, 2), 2,65 (s, 6), 2,40 (s, 6), 2,35 (m, 2), 2,23 (m, 2), 2,19 (s, 6), 1,60 (s, 2), 1,26 (s, 2), NH был невидимым.

Пример 4

Получение лиганда

$[(2\text{-метилнафтил})\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$

В 1-литровую одnogорлую колбу Шленка в атмосфере сухого азота, не содержавшего кислорода, вводили вал магнитной мешалки и загружали 6,026 г (58,41 ммоль) диэтилентриамин, 25,829 г (116,8 ммоль) 2-бром-2-метилнафтилена, 0,268 г (0,292 ммоль) трис(дибензилиденацетон)дипалладия, 0,547 г (0,878 ммоль) рацемического 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-динафтила (рацемического ДИНАФ), 16,90 г (175,8 ммоль) трет-бутоксид натрия и 400 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали и нагревали до 100° C. По прошествии 18 ч реакцию завершали, о чем судили по данным протонной ЯМР-спектроскопии. Все остальные операции можно было проводить на воздухе. Весь растворитель удаляли под вакуумом и остатки растворяли в 500 мл диэтилового эфира. Раствор в диэтиловом эфире промывали 3 порциями по 100 мл воды, а затем насыщенным водным NaCl (90 г в 250 мл) и сушили над 15 г сульфата магния. В результате удаления под вакуумом диэтилового эфира в виде красного масла получали вещество, которое сушили под вакуумом при 70° C в течение 12 ч с получением 19,10 г (выход: 85%) продукта. ¹H-ЯМР (C₆D₆, δ): 8,32 (d, 2), 7,71 (d, 2), 7,40-7,18 (m, 8), 3,91 (t, 2), 2,99 (dt, 4), 2,41 (dt, 4), 2,30 (s, 6), 0,69 (пентет, 1).

Пример 5 (получение катализатора C)

Получение

$\{[(2\text{-метилнафтил})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$

В 500-миллилитровую круглодонную колбу в атмосфере сухого азота, не содержавшего кислорода, вводили вал магнитной мешалки, 3,000 г (6,582 ммоль) тетрабензилциркония (фирма Boulder Scientific) и 300 мл толуола. При перемешивании в течение 1 мин добавляли 65 мл (0,102 M, 6,63 ммоль) раствора лиганда HN3-2 (примера 4) (целевое соединение выпадало в осадок). Объем суспензии уменьшали до 40 мл и с перемешиванием добавляли 150 мл пентана. Твердый желто-оранжевый продукт собирали

фильтрацией и сушили под вакуумом (3,060 г, 71%-ный выход). Продукт представлял собой смесь четырех изомеров, обусловленных ориентацией

2-метилнафтильных групп. ^1H -ЯМР (C_6D_6 , δ): 8,50 (d), 8,39 (d), 8,35 (d), 7,70 (d), 7,66-6,70 (m), 6,53 (t), 6,22 (t), 5,63 (m), 5,18 (d), 4,70 (d), 3,62 (m), 3,50 (m), 3,30-3,11 (m), 2,68 (m), 2,60 (s), 2,55 (m), 2,52 (s), 2,50 (s), 2,10 (s), 1,61 (s), 1,29 (AB кватер), 1,03 (s), 1,01 (s), 1,00 (AB кватер), прочие резонансы были невидимыми.

Пример 6

Синтез

[орто-3,5-дитрет-Бу-(C_6H_2)(OH)CH=NCHMe₂]. 3,00 г 3,5-дитрет-бутилсалицилового альдегида вводили в 10 мл изопропиламина. Раствор быстро становился ярко-желтым. После перемешивания при комнатной температуре в течение 3 ч под вакуумом удаляли летучие компоненты с получением ярко-желтого кристаллического твердого вещества (выход: 97%).

Пример 7 (получение катализатора D)

Синтез

{[орто-3,5-дитрет-Бу-(C_6H_2)(O)CH=NCHMe₂]₂Zr(CH₂Ph)₂}. Раствор 605 мг (2,2 ммоль)

N-изо-Pr-3,5-дитрет-бутилсалицилимина в 5 мл толуола медленно добавляли в раствор 500 мг (1,1 ммоль) Zr(CH₂Ph)₄ в 50 мл толуола. Образовавшийся темно-желтый раствор перемешивали в течение 30 мин. Под вакуумом удаляли растворитель с получением красновато-коричневого твердого вещества. ^1H -ЯМР (C_6D_6 , δ): 8,07 (s, HC=N, 1H), 7,77 (d, J=2,4 Гц, салицилимин), 7,1-6,95 (m, 5H, арил), 6,73 (t, J=7,2 Гц, 1H, бензил), 4,17 (септет, J = 6,6 Гц, 1H, CHMe₂), 2,76 (AB, J=10,2 Гц, 2H, ZrCH₂Ph), 1,78 (s, 9H, трет-Бу), 1,29 (s, 9H, трет-Бу), 0,76 (d, J=6,6 Гц, 3H, NCHMe₂Me_B), 0,52 (d, J=6,6 Гц, 3H, NCHMe₂Me_B).

Катализатор 1. Распылительная сушка {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂

В 110 мл толуола вводили 5,0 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре выше 100° С. В полученную суспензию добавляли 26 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,075 г каталитического предшественника, {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили в мини-сушилке Buchi серии 190, находившейся в сушильной камере с инертной атмосферой. Сушку производили в следующих условиях: головка распылительной насадки диаметром 0,7 мм, 0,5-миллиметровая смесительная игла, ток газообразного азота для распыления с расходом 16,7 л/мин, установка вытяжного вентилятора на режим 20, температура на входе 120° С, температура на выходе от 80 до 90° С и подача каталитической смеси с расходом 0,6 л/ч. В общей сложности собирали 6,55 г (выход 68%) твердых частиц. Индуктивно связанный плазменный (ИСП) анализ указывал на наличие 0,13 мас.% Zr и соотношение Al/Zr 536:1.

Катализатор 2. Распылительная сушка {[2-Ме-нафтил)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂

В 110 мл толуола вводили 5,0 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре выше 100° С. В полученную суспензию добавляли 26 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,083 г каталитического предшественника, {[2-Ме-нафтил)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 5,77 г (выход: 59%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,15 мас.% Zr и соотношение Al/Zr 458:1.

Катализатор 3. Распылительная сушка {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂

В 110 мл толуола вводили 4,0 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре выше 100° С. В полученную суспензию добавляли 26 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,20 г каталитического предшественника, {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 5,18 г (выход 58%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,36 мас.% Zr и соотношение Al/Zr 196:1.

Катализатор 4. Распылительная сушка {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂

В 140 мл толуола вводили 4,6 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре выше 100° С. В полученную суспензию добавляли 20,8 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,229 г каталитического предшественника, {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному.

Катализатор 5. Распылительная сушка {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂

В 280 мл толуола вводили 12,4 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре выше 100° С. В полученную суспензию добавляли 57 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,55 г каталитического предшественника, {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 13 г (выход 56%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,38 мас.% Zr и соотношение Al/Zr 152:1.

Катализатор 6. Распылительная сушка {[2,4,6-Ме₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂

В 125 мл толуола вводили 6,0 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре выше 100° С. В полученную суспензию добавляли 27 мл раствора

метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,30 г каталитического предшественника, $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{HfBz}_2$, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 7,0 г (выход: 63%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,72 мас.% Hf и соотношение Al/Hf 120:1.

Катализатор 7. Распылительная сушка $\{[\text{орто-3,5-дитрет-Bu-(C}_6\text{H}_4)(\text{O})\text{CH=NCHMe}_2]_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$

В 75 мл толуола вводили 2,6 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре свыше 100° С. В полученную суспензию добавляли 12,4 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор 0,168 г каталитического предшественника, $\{[\text{орто-3,5-дитрет-Bu-(C}_6\text{H}_4)(\text{O})\text{CH=NCHMe}_2]_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному.

Катализатор 8. Распылительная сушка $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{Me}_5\text{C})\text{ZrCl}_2$ в соотношении 1:1

В 110 мл толуола вводили 4,0 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре свыше 100° С. В полученную суспензию добавляли 26 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор каталитического предшественника, 0,10 г $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и 0,067 г $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{Me}_5\text{C})\text{ZrCl}_2$, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 5,31 г (выход: 60%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,37 мас.% Zr и соотношение Al/Zr 202:1.

Катализатор 9. Распылительная сушка $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в соотношении 1:1

В 110 мл толуола вводили 4,0 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре свыше 100° С. В полученную суспензию добавляли 26 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор каталитического предшественника, 0,10 г $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и 0,056 г $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$, в примерно 20 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному.

Катализатор 10. Распылительная сушка $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в соотношении 3,4:1

В 540 мл толуола вводили 21,4 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре свыше 100° С. В полученную суспензию добавляли 97 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор

каталитического предшественника, 0,80 г $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и 0,143 г $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$. в примерно 60 мл толуола и ее подвергали

5 перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 21 г (выход: 53%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,44 мас.% Zr и значение соотношения Al/Zr 128.

10 Катализатор 11. Распылительная сушка $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в соотношении 5:1

В 570 мл толуола вводили 25,8 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре свыше 100° С. В полученную суспензию добавляли 116 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор каталитического предшественника, 0,93 г $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBz}_2$ и 0,114 г $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$, в примерно 40 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 29 г (выход: 60%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,39 мас.% Zr и значение соотношения Al/Zr 156.

30 Катализатор 12. Распылительная сушка $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{HfBz}_2$ и $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в соотношении 3:1

В 570 мл толуола вводили 25,8 г продукта Cabosil TS-610, обезвоженного под вакуумом при температуре свыше 100° С. В полученную суспензию добавляли 116 мл раствора метилалюмоксана в толуоле (20 мас.% MAO). В эту суспензию добавляли раствор каталитического предшественника, 0,96 г $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{HfBz}_2$ и 0,17 г $(\text{H-C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$, в примерно 40 мл толуола и ее подвергали перемешиванию/вихревому перемешиванию в течение примерно 30 мин. Эту смесь сушили распылением аналогично вышеизложенному. В общей сложности собирали 32 г (выход: 67%) твердых частиц. ИСП анализ указывал на наличие 0,51 мас.% Hf, 0,094 мас.% Zr и значение соотношения Al/M 161.

Примеры полимеризации с 1 по 15
Процессы полимеризации в суспензионном реакторе проводили следующим образом. После соответствующего периода обжига и последующего охлаждения в азотной атмосфере в 1-литровый автоклавный реактор загружали 490 см³ гексанов. Перед нагревом в реактор вводили гексен, если его использовали, и 0,17 см³ 0,87 мМ триизобутилалюминия в гептане в качестве очищающей добавки и водород, если его использовали. Содержимое реактора нагревали до целевой температуры. Высушенный распылением катализатор загружали в бомбу емкостью 10 см³, которую подключали к бомбе емкостью 20 см³, в которую вводили 10 см³ гексанов. Перед подсоединением к реактору в каждой бомбе с помощью азота создавали давление. В реактор под давлением вводили высушенный распылением катализатор, после чего сразу

небольшое вентиляционное отверстие 140 совместно с реакторными газами, включая испарявшиеся растворители. Степень открывания вентиляционного отверстия регулировали с помощью компьютера для поддержания в реакторе постоянного общего давления.

Реактор охлаждали посредством внешней рубашки холодным гликолем. Температуру слоя определяли с помощью датчика 150 температуры, находившегося в кармане для термопары, который проходит внутрь слоя под углом 60° над горизонтальной плоскостью между внутренним комплектом плугов. Температура в реакторе в сравнительном примере 9 составляла 85 ° C, тогда как температура в реакторе в примерах с 22 по 28 была равной 80° C.

Для сравнительного примера 9 раствор катализатора готовили перемешиванием катализатора А в толуоле, после чего образовавшийся раствор хранили в резервуаре, который соединялся с линией 160. Раствор катализатора дозировали впрысками посредством линии 160 и смешивали непрерывным током сокаталитического раствора модифицированного метилалюмоксана, который вводили по линии 170. Концентрация ММАО типа 3А фирмы Akzo в изопентане составляла 2,1%, а количество используемого ММАО было таким, чтобы соотношение Al/Zr в реакторе было равным 200. Смесь катализатора и растворов ММАО подавали по змеевику 180 из трубки 1/8 дюйма (0,32 см), в которой протекало взаимодействие катализатора с сокаталитизатором в течение приблизительно 4 мин. На выходе из этого змеевика для предварительного контактирования смешанный раствор каталитической композиции распыляли внутри реактора с помощью постоянного тока азота, подаваемого по линии 130.

Для примеров с 22 по 28 суспензию высушенного распылением катализатора готовили смешением порошкообразного катализатора со светлым минеральным маслом, и образовавшуюся суспензию хранили в резервуаре с мешалкой, который был соединен с линией 160. Суспензию катализатора дозировали впрысками посредством линии 160 и смешивали непрерывным током сокаталитического раствора модифицированного метилалюмоксана, который вводили по линии 170. Для этих примеров змеевик 180 заменяли прямым отрезком трубки наружного диаметра 1/8 дюйма и приблизительно 4 дюймов длины. Концентрация ММАО типа 3А фирмы Akzo в изопентане составляла 2,1%, а расход подаваемого раствора ММАО поддерживали постоянным на уровне приблизительно 50 мл/ч. Смесь суспензии катализатора и раствора ММАО направляли в реактор по инжекционной трубке с внешним диаметром 1/8 дюйма (0,32 см) с помощью постоянного тока азота для диспергирования смеси.

Эксперименты в реакторе осуществляли проведением как непрерывного, так и периодического процессов. Типичный выход гранулированного полиэтилена в результате проведения в реакторе периодического процесса составлял от 7 до 20 фунтов. Каждый эксперимент продолжался, как

правило, в течение от 3 до 6 ч. В ходе проведения непрерывного процесса гранулированный полимер извлекали в точке 190 порциями, как правило, по 0,4 фунта (0,2 кг) при одновременном протекании полимеризации. Систему для выгрузки продукта приспособляли к срабатыванию в ходе проведения непрерывного процесса после того, как увеличивавшаяся масса слоя достигала от 12 до 20 фунтов (от 5,4 до 9,1 кг), причем скорость выгрузки меняли с тем, чтобы масса слоя оставалась постоянной, как это определяли по материальному балансу.

В сравнительном примере 9 и каждом из примеров с 22 по 28 процесс полимеризации начинали загрузкой мономеров в реактор и регулированием скоростей потоков до достижения целевого состава газа. Для устранения всех ядов, которые содержались в реакторе, начальную порцию сокатализатора вводили до начала подачи катализатора. После начала подачи катализатора в реактор вводили мономеры в количествах, достаточных для поддержания концентраций и соотношений газов. По мере увеличения запаса катализатора скорость образования полиэтилена возрастала до 5-10 фунтов/ч (от 2,3 до 4,5 кг/ч), и по достижении этого уровня подачу катализатора регулировали с тем, чтобы поддержать постоянную скорость получения полиэтилена. В сравнительном примере 9 скорость подачи сокатализатора поддерживали пропорционально скорости подачи катализатора. После достижения целевой массы партии реактор быстро вентилировали и мономеры удаляли из полиэтиленовой смолы азотом. Далее партию продукта выгружали через разгрузочный шибер 190 на открытый воздух.

Таблица 3

Пример	Катализатор	Темп. (°C)	H ₂ /C ₂	C ₂ /C ₃	Выход, фунты	Выход, кг	ИР, лг/мин	ИР, лг/лмш	Плотность, г/куб. см
сравн. 9	A*	85	0,0015	0,0057	6,6	3,0	0,413	20,2	0,937
22	5	80	0,0013	0,0050	15,2	7,2	-	1,15	0,935
23	10	80	0,0013	0,0057	36,7	16,7	2,62	101,2	0,942
24	11	80	0,0013	0,0046	37,9	17,2	1,88	70,4	0,946
25	11	80	0,0012	0,0041	27,7	12,6	0,71	30,1	0,944
26	6	80	0,0026	0,0043	6,6	3,0	-	0,2	0,937
27	12	80	0,0019	0,0048	15,9	7,2	1,71	130,7	0,935
28	12	80	0,0008	0,0055	36,7	16,7	1,56	49,2	0,942

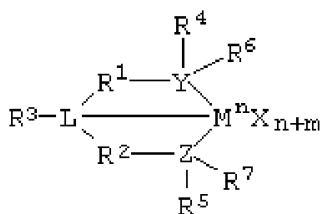
*А обозначает соединение $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBz}_2$, пняккирированное в виде активированного ММАО-3А раствора.

Когда инденилцирконийтриспалат сушили распылением так, как изложено в настоящем описании, он обеспечивал получение полимера, но проявлял низкую активность.

Все представленные в настоящем описании документы включены в него в качестве ссылок, считая все приоритетные документы и/или методы испытаний. Как очевидно из вышеприведенного общего описания и конкретных вариантов осуществления, несмотря на то, что на их примере проиллюстрированы и описаны варианты выполнения изобретения, в них можно вносить различные модификации, не выходя при этом из сущности и объема изобретения. Таким образом, их не следует рассматривать как ограничивающие объем изобретения.

Формула изобретения:

1. Композиция, включающая суспензию минерального масла, порошкообразный наполнитель, соединение металлоценового катализатора и каталитического соединения, отвечающее формуле



в которой М обозначает атом металла групп 4, 5 или 6;
каждый X независимо обозначает анионную уходящую группу;
n обозначает состояние окисления М;
m обозначает формальный заряд лиганда, включающего Y, Z или L;

Y обозначает атом элемента группы 15;
Z обозначает атом элемента группы 15;
L обозначает атом элемента группы 15;
R¹ и R² каждый независимо обозначает углеводородную C₁-C₂₀группу,

гетероатомсодержащую группу, где гетероатом является атомом кремния, германия, олова, свинца или фосфора, необязательно R¹ и R² могут быть также связанными между собой;

R³ отсутствует или обозначает атом водорода, группу, содержащую атом элемента группы 14, атом галогена или гетероатомсодержащую группу;

R⁴ и R⁵ каждый независимо обозначает алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную циклическую алкильную группу или полициклическую систему;

R⁶ и R⁷ каждый независимо отсутствует или обозначает атом водорода, алкильную группу, атом галогена, гетероатом, гидрокарбильную группу или гетероатомсодержащую группу.

2. Композиция по п.1, где соединение металлоценового типа является цирконоценовым или гафноценовым металлоценовым соединением, содержащим мостик или без мостика.

3. Композиция по п.1, где М обозначает атом циркония или гафния.

4. Композиция по п.1, где каждый X независимо обозначает атом водорода или галогена или гидрокарбильную группу.

5. Композиция по п.1, где каждый из R¹ и R² независимо обозначает углеводородную C₁-C₆группу.

6. Композиция по п.1, где каждый из R¹ и R² выбирают из группы, включающей C₂-C₆углеводородные группы.

7. Композиция по п.1, где m=0, -1, -2 или -3, а n=3, 4 или 5.

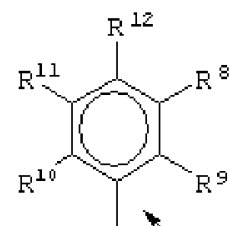
8. Композиция по п.1, где R³ обозначает атом водорода или метил.

9. Композиция по п.1, где каждый из R⁴ и R⁵ независимо обозначает алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную циклическую алкильную группу, полициклическую группу, включающую до 20 атомов водорода.

10. Композиция по п.1, где каждый из R⁴ и R⁵ независимо обозначает замещенные арильные группы.

11. Композиция по п.1, где каждый из R⁴ и R⁵ обозначает циклическую алкильную группу.

12. Композиция по п.1, где каждый из R⁴ и R⁵ независимо обозначает группу, отвечающую следующей формуле:



Связь с Z или Y

в которой каждый R⁸-R¹² независимо обозначает водородный атом, алкильную C₁-C₂₀группу, гетероатом или гетероатомсодержащую группу, включающую до 40 углеродных атомов, а две любые группы R⁸⁻¹² могут совместно образовывать циклическую группу или гетероциклическую группу.

13. Композиция по п.12, где R⁹, R¹⁰ и R¹² обозначают метил, а R⁸ и R¹¹ обозначают водородный атом.

14. Композиция по п.1, дополнительно включающая активатор, где активатор выбирают из группы, включающей алюминийалкильные соединения, алюмоксаны, модифицированные алюмоксаны, некоординационные анионы, бораны, бораты, ионизирующие соединения и их комбинации.

15. Композиция по п.14, где композиция является суспензией твердого вещества, причем концентрация твердого вещества составляет от 10 до 15 мас. %.

16. Композиция по п.14, где композиция имеет размер частиц до 25 мкм.

17. Композиция по п.1, где порошкообразный наполнитель имеет средний размер частиц от 0,001 до 1 мкм.

18. Композиция по п.1, где порошкообразный наполнитель является коллоидным диоксидом кремния.

19. Композиция по п.14, где порошкообразный наполнитель включает кремний, активатор включает алюмооксид, где кремний включает от 50 до 60 мас. % высушенной подложки, каталитическое вещество и активатор композиции.

20. Композиция по п.14, где активатор, порошкообразный наполнитель и по меньшей мере одно каталитическое соединение высушены распылением.

21. Способ полимеризации, включающий объединение в газовой или суспензионной фазе реактора олефина с каталитической композицией по любому из пп.1-20.

22. Способ полимеризации по п.21, где олефин включает этилен и олефин, выбранный из группы, включающей C₂-C₂₀ альфа-олефины.

23. Способ по п.21, в котором молекулярная масса получаемого полиолефина составляет 200000 Да или больше.