



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005102068/04, 29.05.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.05.2003

(30) Конвенционный приоритет:
28.06.2002 (пп.1-17) US 10/186,361

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2005

(45) Опубликовано: 10.02.2007 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 01/62764 A1, 30.08.2001. WO
00/29454 A1, 25.05.2000. RU 2098429 C1,
10.12.1997. RU 2135522 C1, 27.08.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
28.01.2005

(86) Заявка РСТ:
US 03/17165 (29.05.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/003031 (08.01.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ХОЛТКЭМП Маттью У. (US),
КАНО Дейвид А. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

(54) АКТИВАТОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СПОСОБ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к активаторам для катализаторов полимеризации. Описывается каталитическая система, включающая металлоценовый катализатор полимеризации и активатор, где активатор включает гетероциклическое соединение, которое выбрано из группы, включающей пирролы, имидазолы, пиразолы, пирролины, пирролидины, пурины, карбазолы, индолы, фенилиндолы, 2,5-диметилпирролы, 3-пентафторфенилпиррол,

4,5,6,7-тетрафториндол, 3,4-дифторпирролы и их сочетания, в комбинации с алюминийсодержащим соединением, где алюминийсодержащее соединение представляет собой алюминоксид или соединение алкилалюминия, представленное формулой AlR_3 , где каждый R независимо обозначает замещенную или незамещенную алкильную группу. Описаны также способ полимеризации с использованием данной каталитической системы и получаемый полимер. 3 н. и 14 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)*C08F 4/646* (2006.01)*C08F 4/642* (2006.01)*C08F 4/64* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005102068/04, 29.05.2003**(24) Effective date for property rights: **29.05.2003**(30) Priority:
28.06.2002 (cl.1-17) US 10/186,361(43) Application published: **27.10.2005**(45) Date of publication: **10.02.2007 Bull. 4**(85) Commencement of national phase: **28.01.2005**(86) PCT application:
US 03/17165 (29.05.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/003031 (08.01.2004)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**(72) Inventor(s):
**KhOLTKEhMP Matt'ju U. (US),
KANO Dejvid A. (US)**(73) Proprietor(s):
DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)(54) **POLYMERIZATION CATALYST ACTIVATORS, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND THEIR USE IN POLYMERIZATION PROCESSES**

(57) Abstract:

FIELD: polymerization catalysts.

SUBSTANCE: invention provides catalytic system comprising metallocene polymerization catalyst and activator, wherein activator includes heterocyclic compound selected from group consisting of pyrroles, imidazoles, pyrazoles, pyrrolines, pyrrolydines, purines, carbazoles, indoles, phenylindoles, 2,5-simethylpyrroles, 3-pentafluorophenylpyrrole, 4,5,6,7-tetrafluoroindole, 3,4-difluoropyrroles, and

mixtures thereof in combination with aluminum-containing compound, in particular alumoxane or alkylaluminum compound of formula AlR_3 , wherein R independently represent substituted or unsubstituted alkyl group. Polymerization process using above-defined system and thus obtained polymer are also disclosed.

EFFECT: increased assortment of polymerization catalysts.

17 cl, 3 tbl, 36 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ. К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к активаторным соединениям для катализаторов полимеризации, к способам получения этих активаторных соединений, к каталитическим системам для полимеризации, содержащим эти активаторные соединения, и к способам полимеризации с их использованием. Более конкретно активаторы по изобретению включают гетероциклическое соединение, которое может быть замещенным или незамещенным, и алюминийалкил или алюмоксан. Нанесенные на носитель активаторы по изобретению включают гетероциклическое соединение, которое может быть замещенным или незамещенным, в сочетании с алюминийалкилом или алюмоксаном и материалом носителя, предпочтительно с кремнеземным материалом носителя.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Каталитические соединения для полимеризации, как правило, совмещают с активатором (или сокатализатором) с получением композиций, обладающих свободным координационным участком, который обычно вступает в координационную связь, внедряет и полимеризует олефины. Металлоценовые катализаторы полимеризации, как правило, активируют алюмоксанами, которые в общем представляют собой олигомерные соединения, содержащие фрагменты $-Al(R)-O-$, где R обозначает алкильную группу. Самым обычным алюмоксановым активатором является метилалюмоксан (MAO), получаемый гидролизом триметилалюминия (ТМА). Однако MAO для использования дорог, поскольку он должен содержаться в большом избытке относительно металлоцена и вследствие высокой стоимости ТМА. Кроме того, MAO свойственна нестабильность, так как с течением времени он выпадает из раствора в осадок.

Кроме того, металлоценовые каталитические системы для полимеризации, используемые в промышленных суспензионных или газофазных процессах, как правило, иммобилизируют на носителе или подложке, например на диоксиде кремния или оксиде алюминия. Металлоцены наносят на носитель для улучшения морфологии образующихся полимерных частиц, благодаря чему они приобретают форму и плотность, которые улучшают работоспособность реактора и упрощают обращение с ними. Однако в сравнении с соответствующими не нанесенными на носитель каталитическими системами металлоценовые катализаторы, когда их наносят на носитель, как правило, проявляют более низкую активность.

В последние годы открыты альтернативные активаторы для металлоценов и других катализаторов полимеризации с единственным участком. Так, например, металлоцены могут активировать алюминийперфторфенильные и борановые комплексы, включающие одну анионоактивную азотсодержащую группу. Так, например, R.E.LaPointe, G.R.Roof, K.A.Abboud, J.Klosin, 122 J.Am.Chem.Soc. 9560-9561 (2000) и WO 01/23442 Al сообщают о синтезе $(C_6F_5)_3Al(имидазол)Al(C_6F_5)_3[HNR'R'']$. Кроме того, G.Kehr, R.Fröhlich, B.Wibbeling, G.Erker, 6(2) Chem.Eur.J. 258-266 (2000), сообщают о синтезе (N-пирролил)B(C₆F₅)₂.

В US №6147173 и 6211105 описаны способ полимеризации и катализатор полимеризации, где этот катализатор включает активаторный комплекс, содержащий элемент группы 13 и по меньшей мере одну галогенированную азотсодержащую ароматическую группу в качестве лиганда.

Принимая во внимание высокую стоимость и низкую стабильность MAO, а также пониженную активность металлоценов, когда их наносят на носитель, в данной области техники существует потребность в новых недорогих, стабильных и пригодных для нанесения на носитель активаторных соединениях для катализаторов полимеризации. В данной области техники существует также потребность в способах получения этих активаторных соединений, каталитических системах для полимеризации, включающих эти активаторные соединения, и в способах полимеризации с их использованием.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте активаторные соединения по изобретению включают гетероциклическое соединение, которое может быть замещенным или незамещенным,

используемое в сочетании с алюминийалкилом или алюмоксаном и необязательно с материалом носителя, предпочтительно с диоксидом кремния.

В другом варианте активатор по изобретению включает гетероциклическое соединение, содержащее один или несколько гетероатомов, выбранных из элементов группы 15 или 16, причем предпочтительным гетероатомом (гетероатомами) является атом азота, кислорода или серы. Гетероциклические соединения могут быть незамещенными или могут быть замещенными в одном или нескольких положениях. В предпочтительном варианте одно или несколько положений в гетероциклическом соединении замещают атомом галогена или галогенсодержащей группой, где атомом галогена является атом хлора, брома или фтора, предпочтительно брома или фтора, наиболее предпочтительно фтора.

В других вариантах выполнения изобретения предлагаются способы приготовления этих активаторных композиций, применение активаторов в способах полимеризации олефина (олефинов) и полученные с их помощью полимеры.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Активатор катализатора полимеризации по изобретению включает гетероциклическое соединение, которое может быть незамещенным или замещенным, используемое в сочетании с алюминийалкилом или алюмоксаном и необязательным материалом носителя.

Принимая во внимание цели настоящего изобретения, понятия "активатор" и "сокатализатор" используют как взаимозаменяемые, понятие "катализатор" относится к соединению металла, которое, когда оно совмещено с активатором, обеспечивает полимеризацию олефинов, а понятие "каталитическая система" относится к сочетанию катализатора, активатора и необязательного материала носителя.

В одном варианте кольцо гетероциклического соединения содержит по меньшей мере один атом, выбранный из элементов группы 15 или 16 Периодической таблицы элементов. В более предпочтительном варианте кольцо гетероциклического соединения включает по меньшей мере один атом азота, кислорода и/или серы, а еще более предпочтительно включает по меньшей мере один атом азота. В предпочтительном варианте гетероциклическое соединение включает 4 или большее число кольцевых членов, а более предпочтительно 5 или большее число кольцевых членов.

Гетероциклическое соединение может быть незамещенным или замещенным одной или сочетанием замещающих групп. Примеры подходящих заместителей включают атомы водорода и галогена, алкильные, алкенильные и алкинильные радикалы, циклоалкильные радикалы, арильные радикалы, арилзамещенные алкильные радикалы, ацильные радикалы, ароильные радикалы, алкоксирадикалы, арилоксирадикалы, алкилтиорадикалы, диалкиламиновые радикалы, алкоксикарбонильные радикалы, арилоксикарбонильные радикалы, карбомоильные радикалы, алкил- и диалкилкарбамоильные радикалы, ацилоксирадикалы, ациламиновые радикалы, ароиламиновые радикалы, прямоцепочечные, разветвленные или циклические, алкиленовые радикалы и любое их сочетание. Замещающие группы также могут быть замещенными атомами галогена, в частности атомом фтора или брома, или гетероатомами и т.п.

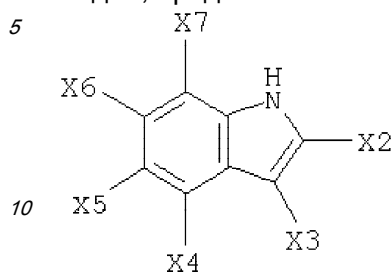
Неограничивающие примеры заместителей включают метильные, этильные, пропильные, бутильные, пентильные, гексильные, циклопентильные, циклогексильные, бензильные, фенильные группы и т.п., включая все их изомеры, например третичный бутил, изопропил и т.п. Другие примеры заместителей включают фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил и хлорбензил.

В одном варианте гетероциклическое соединение является незамещенным. В другом варианте одно или несколько положений в гетероциклическом соединении замещают атомом галогена или содержащей атом галогена группой, например галогенизированной арильной группой. В предпочтительном варианте атом галогена представляет собой атом хлора, брома или фтора, более предпочтительно атом фтора или брома, а еще более предпочтительным атомом галогена является атом фтора.

Неограничивающие примеры гетероциклических соединений, используемых в активаторе по изобретению, включают замещенные и незамещенные пирролы, имидазолы,

пиразолы, пирролины, пирролидины, пурины, карбазолы и индолы, фенилиндолы, 2,5-диметилпиррол, 3-пентафторфенилпиррол, 4,5,6,7-тетрафториндол и 3,4-дифторпиррол.

В предпочтительном варианте гетероциклическое соединение представляет собой индол, представленный формулой (I)



(I)

15 В формуле I индол включает замещающие группы X2-X7. Каждый из X2-X7 независимо выбирают из атомов водорода или галогена, предпочтительно хлора, брома или фтора, более предпочтительно брома или фтора, а наиболее предпочтительно фтора, алкильной группы, арильной группы, алкоксидной группы, арилоксидной группы или алкилзамещенной арильной группы, где группы могут быть галоидированными или частично галоидированными, предпочтительно содержащими атом фтора и/или атом брома. В одном варианте индол не пергалоидирован. В предпочтительном варианте каждый из X2-X7 независимо обозначает атом водорода или галогена, алкильную группу, галоидированную или частично галоидированную алкильную группу, арильную группу, галоидированную или частично галоидированную арильную группу, арилзамещенную алкильную группу или галоидированную или частично галоидированную арилзамещенную алкильную группу. В предпочтительном варианте атом галогена представляет собой атом хлора, брома или фтора, более предпочтительно брома или фтора, а наиболее предпочтительно фтора. В другом варианте каждый из X2-X7 независимо обозначает атом водорода или галогена, предпочтительно брома или фтора, более предпочтительно фтора. В другом варианте каждый из X2-X7 независимо обозначает алкильную группу, галоидированную или частично галоидированную алкильную группу, арильную группу или галоидированную или частично галоидированную арильную группу.

В одном варианте гетероциклическое соединение, описанное выше, объединяют с алюминийалкилом или алюмоксаном с получением активаторного соединения, которое во время реакции с соединением-предшественником катализатора, например с металлоценом, образует активный катализатор полимеризации.

В одном варианте гетероциклические соединения, описанные выше, используют в сочетании с алюминийалкилом, представленным формулой (II)



в которой каждый R независимо обозначает замещенную или незамещенную алкильную группу и/или замещенную или незамещенную арильную группу. В предпочтительном варианте R обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 30 углеродных атомов.

Неограничивающие примеры алюминийалкилов включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий, триизооктилалюминий, трифенилалюминий и их сочетания.

В другом варианте гетероциклические соединения, описанные выше, используют с алюмоксанами, которые обычно представляют собой олигомерные соединения, содержащие фрагменты -Al(R)-O- или -Al(R)₂-O-, где R обозначает алкильную группу.

Примеры алюмоксанов включают метилалюмоксан (MAO), модифицированный метилалюмоксан (ММАО), этилалюмоксан, изобутилалюмоксан, тетраэтилдиалюмоксан и диизобутилалюмоксан. Алюмоксаны могут быть получены гидролизом соответствующего триалкилалюминиевого соединения. ММАО может быть получен гидролизом триметилалюминия и более высшего триалкилалюминия, такого как триизобутилалюминий.

Существует множество способов получения алюмоксана и модифицированных алюмоксанов, неограничивающие примеры которых представлены US №№4665208, 4952540, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5308815, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031, 5391793, 5391529, 5693838, 5731253, 5731451, 5744656, 5847177, 5854166, 5856256 и 5939346, в EP-A 0561476, EP-B1 0279586, EP-A 0594218 и EP-B1 0586665, а также в PCT WO 94/10180 и WO 99/15534.

В одном варианте активаторы по изобретению представлены формулой (IIIa) или (IIIb)

$$(R'_x M (JY)_y)_n \quad (IIIa)$$

или

10 $[(JY)_y R'_x]_n M - O - M [(R'_x (JY)_y)_n]_m \quad (IIIb),$

или

$(OMR'_x (JY)_y)_n \quad (IIIc)$

В формулах (IIIa), (IIIb) и (IIIc) М обозначает атом элемента группы 13, предпочтительно бора или алюминия, а более предпочтительно алюминия. (JY) обозначает гетероциклическую группу, присоединенную к М. В (JY) Y обозначает гетероциклическую группу в целом, а J обозначает по меньшей мере один гетероатом, содержащийся в группе Y. М может быть связанным с любым атомом, содержащимся в Y, но в предпочтительном варианте связан с гетероатомом J.

В предпочтительном варианте J обозначает атом, выбранный из группы 15 или 16 Периодической таблицы элементов, более предпочтительный J обозначает атом азота, кислорода или серы, а наиболее предпочтительный J обозначает атом азота.

Неограничивающие примеры (JY) включают пирролиловую, имидазолиловую, пиразолиловую, пирролидиниловую, пуриниловую, карбазолиловую и индолиловую группы.

Гетероциклическая группа (JY) может быть незамещенной или замещенной одной или сочетанием замещающих групп. Примеры подходящих заместителей включают атомы водорода и галогена, линейные и разветвленные алкильные, алкенильные и алкинильные радикалы, циклоалкильные радикалы, арильные радикалы, арилзамещенные алкильные радикалы, ацильные радикалы, ароильные радикалы, алкоксирадикалы, арилоксирадикалы, алкилтиорадикалы, диалкиламиновые радикалы, алкоксикарбонильные радикалы, арилоксикарбонильные радикалы, карбомоильные радикалы, алкил- и диалкилкарбамоильные радикалы, ацилоксирадикалы, ациламиновые радикалы, ароиламиновые радикалы, прямоцепочечные, разветвленные и циклические, алкиленовые радикалы и их сочетание. Замещающие группы также могут быть замещенными атомами галогена, в частности атомом фтора, или гетероатомами или т.п.

Неограничивающие примеры заместителей включают метильные, этильные, пропильные, бутильные, пентильные, гексильные, циклопентильные, циклогексильные, бензильные, фенильные группы и т.п., включая все их изомеры, например третичный бутил, изопропил и т.п. Другие примеры заместителей включают фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил, хлорбензил.

В предпочтительном варианте одно или несколько положений в гетероциклической группе (JY) замещено атомом галогена или содержащей атом галогена группой, причем предпочтительный атом галогена представляет собой атом хлора, брома или фтора, более предпочтительно брома или фтора, а наиболее предпочтительно фтора. В еще более предпочтительном варианте заместителем является атом фтора или фторированная арильная группа, такая как фторированная фенильная группа.

В формуле (IIIa) n обозначает 1 или 2. В формуле (IIIb) n обозначает 2. В формуле (IIIc) n обозначает число от 1 до 1000, предпочтительно от 1 до 100, более предпочтительно от 5 до 50, а еще более предпочтительно от 5 до 25;

m обозначает число от 1 до 10;

50 сумма x+y равна валентности М в формуле (IIIa), сумма x+y равна валентности М-1 в формуле (IIIb) и сумма x+y равна валентности М-2 в формуле (IIIc).

Каждый R' независимо обозначает замещающую группу, связанную с М.

Неограничивающие примеры замещающих групп R' включают водородный атом, линейные

и разветвленные алкильные и алкенильные радикалы, алкинильные радикалы, циклоалкильные радикалы, арильные радикалы, ацильные радикалы, ароильные радикалы, алкоксирадикалы, арилоксирадикалы, алкилтиорадикалы, диалкиламиновые радикалы, алкоксикарбонильные радикалы, арилоксикарбонильные радикалы, карбонильные радикалы, алкил- и диалкилкарбамоильные радикалы, ацилоксирадикалы, ациламиновые радикалы, ароиламиновые радикалы, прямоцепочечные, разветвленные и циклические алкиленовые радикалы и их сочетание.

Каждый R' может обозначать метильную, этильную, пропильную, бутильную, пентильную, гексильную, циклопентильную, циклогексильную, бензильную или фенильную группу, включая все их изомеры, например третичный бутил, изопропил и т.п. Другие приемлемые заместители R' включают гидрокарбильные радикалы, такие как фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил, хлорбензил; 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 борные радикалы, включая, например, диметилбор; дизамещенные пниктогеновые радикалы, включая диметиламин, диметилфосфин, бифениламин, метилфенилфосфин, и халькогеновые радикалы, включая метокси, этокси, пропокси, фенокси, метилсульфидные и этилсульфидные.

К другим заместителям R' относятся атомы углерода, кремния, бора, алюминия, азота, фосфора, кислорода, олова, серы, германия и т.п. К замещающим группам R' также относятся олефины, такие как, хотя ими их список не ограничен, олефиновоненасыщенные заместители, включая лиганды с концевым винилом, 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', могут быть связанными с образованием кольцевой структуры, содержащей от 3 до 30 атомов, выбранных из углерода, азота, кислорода, фосфора, кремния, германия, алюминия, бора и их сочетания. Более того, замещающая группа R', такая как 1-бутанил, с атомом металла M может образовывать углеродную сигму-связь.

В одном варианте каждый R' обозначает замещенную или незамещенную алкильную группу и/или замещенную или незамещенную арильную группу, а в предпочтительном варианте каждый R' обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 30 углеродных атомов.

В одном из вариантов в формуле (IIIa), (IIIb) или (IIIc) M обозначает Al или B, предпочтительно Al, J обозначает атом азота, содержащийся в гетероциклической группе Y, а в предпочтительном варианте (JY) обозначает замещенную или незамещенную индолиловую группу, где предпочтительными заместителями являются атомы водорода или галогена, алкильная группа, галоидированная или частично галоидированная алкильная группа и арильная группа, галоидированная или частично галоидированная арильная группа, арилзамещенная алкильная группа, галоидированная или частично галоидированная арилзамещенная алкильная группа или их сочетания, предпочтительный J связан с M, а R' обозначает замещенную или незамещенную алкильную группу и/или замещенную или незамещенную арильную группу, предпочтительно алкильную группу, содержащую от 1 до 30 углеродных атомов.

В другом варианте в формуле (IIIa), (IIIb) или (IIIc) M обозначает Al или B, предпочтительно Al, J обозначает атом азота, связанный с M и содержащийся в гетероциклической группе Y, где гетероциклический лиганд (JY) является незамещенной гетероциклической группой. В еще одном варианте одно или несколько положений в гетероциклической группе замещено атомами хлора, брома и/или фтора или содержащими атомы хлора, брома и/или фтора группами, более предпочтительно атомами фтора или содержащими атом фтора группами, а R' обозначает замещенную или незамещенную алкильную группу и/или замещенную или незамещенную арильную группу, предпочтительно алкильную группу, содержащую от 1 до 30 углеродных атомов. В другом варианте (JY) не обозначает пергалоидированную группу.

В другом варианте в формуле (IIIa), (IIIb) или (IIIc) M обозначает Al или B, предпочтительно Al, J обозначает атом азота, связанный с M и содержащийся в гетероциклической группе Y, где гетероциклический лиганд (JY) является незамещенной гетероциклической группой. В еще одном варианте одно или несколько положений в

гетероциклической группе замещено атомом галогена, таким как атомы хлора, брома и/или фтора, или группами, содержащими атом галогена, такой как атомы хлора, брома и/или фтора. В более предпочтительном варианте гетероциклическая группа замещена атомами фтора или содержащими атом фтора группами. В другом варианте по меньшей мере один R' связан с материалом носителя, предпочтительно с кремнеземным материалом носителя.

В другом варианте один или несколько активаторов по изобретению можно использовать в сочетании между собой или в сочетании с другими активаторами или методами активации. Так, например, активаторы по изобретению можно использовать в сочетании с другими активаторами, включая алюмооксид, модифицированный алюмооксид, три(н-бутил)аммонийтетраakis-(пентафторфенил)бор, трис-перфторфенилборметаллоидный предшественник или трис-перфторнафтилборметаллоидный предшественник, полигаллоидированные гетероборановые анионы, триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий, трис-(2,2',2''-нонафторбифенил)фторалюминат, перхлораты, периодаты, иодаты и гидраты, (2,2'-бис-фенилдитриметилсиликат).4ТГФ и органоборалюминиевое соединение, силилиевые соли и диоктадецилметиламмоний-бис-(трис-(пентафторфенил)боран)бензимидазолид и их сочетания.

Каталитические композиции

Активатор по изобретению можно использовать в сочетании с любым приемлемым каталитическим соединением для полимеризации или соединениями для полимеризации олефина (олефинов). Примеры приемлемых каталитических соединений включают металлоценовые каталитические композиции с объемистым лигандом, содержащие атом металла группы 15, полимеризационные каталитические композиции и феноксидные каталитические композиции с переходным металлом. Ниже приведено неограничивающее обсуждение различных катализаторов полимеризации, которые можно использовать с активаторами по изобретению.

Металлоценовые каталитические композиции с объемистым лигандом

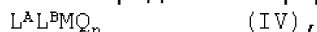
Активаторные комплексы по настоящему изобретению можно использовать для активации металлоценовых каталитических композиций с объемистым лигандом. В общем эти каталитические соединения с объемистыми лигандами включают полу- и полносандвичевые соединения, содержащие по одному или несколько объемистых лигандов, связанных с по меньшей мере одним атомом металла. Типичные металлоценовые соединения с объемистыми лигандами описывают как содержащие по одному или несколько объемистых лигандов и по одной или несколько уходящих групп, связанных с по меньшей мере одним атомом металла.

Объемистые лиганды могут представлять собой раскрытые, ациклические, конденсированные кольца или кольцевые системы, или их сочетание. Кольцо (кольца) или кольцевая система (системы) этих объемистых лигандов, как правило, состоят из атомов, выбранных из атомов элементов групп с 13 по 16 Периодической таблицы элементов. 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, циклопентадиенильные лиганды или лигандные структуры циклопентадиенильного типа. Объемистые лиганды могут также представлять собой 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 лантанидов 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 предпочтителен переходный металл группы 4, преимущественно Ti или Zr, или Hf.

В одном варианте металлоценовые каталитические соединения с объемистым лигандом, которые можно использовать с активаторным комплексом по изобретению,

5 можно представить формулой (IV)



где M обозначает атом металла Периодической таблицы элементов, который может относиться к металлам групп с 3 по 12 или к ряду лантанидов или актиноидов

10 Периодической таблицы элементов, причем предпочтительным значением M является атом переходного металла группы 4, 5 или 6, 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
15 циклопентадиенильные лиганды или лиганды циклопентадиенильного типа, гетероатомзамещенные и/или гетероатомсодержащие лиганды циклопентадиенильного типа. Неограничивающие примеры объемистых лигандов включают циклопентадиенильные лиганды, цикlopентафенантренильные лиганды, инденильные лиганды, бензинденильные лиганды, флуоренильные лиганды, октагидрофлуоренильные лиганды,
20 циклооктатетраендиленные лиганды, циклопентациклододеценовые лиганды, азенильные лиганды, азуленовые лиганды, пенталеновые лиганды, фосфоильные лиганды, фосфиниминовые (см. WO 99/40125), пирролильные лиганды, пиразолильные лиганды, карбазолильные лиганды, борабензолные лиганды и т.п., включая их гидрогенизированные варианты, например тетрагидроинденильные лиганды. По другому
25 варианту 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,
30 объемистые остатки амидов, фосфидов, алкоксидов, арилоксидов, имидов, карбонидов, бороллидов, 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 варианте в формуле (IV) содержится только один лиганд: либо L^A , либо L^B .

35 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
40 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
45 циклических алкиленовых радикалов и их сочетания. В предпочтительном варианте замещающие группы R содержат 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,
50 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, метил-бис-(дифторметил)силил, бромметилдиметилгермил и т.п.; дизамещенные борсодержащие радикалы, включая, например, диметилбор; дизамещенные пниктогеновые радикалы, включая диметиламин, диметилфосфин, дифениламин, метилфенилфосфин;

5 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 углеродную сигму-связь.

15 С атомом металла M могут быть связаны другие лиганды, такие как по меньшей мере одна уходящая группа Q. Принимая во внимание цели описания данной заявки на патент и прилагаемой формулы изобретения, понятием "уходящая группа" обозначают любой лиганд, который может быть отщеплен от металлоценового каталитического соединения с объемистым лигандом с получением металлоценового каталитического катиона с объемистым лигандом, способного к полимеризации одного или нескольких олефинов. В 20 одном варианте Q обозначает моноанионный подвижный лиганд, образующий с M сигму-связь. В зависимости от состояния окисления атома металла значением n является 0, 1 или 2, вследствие чего вышеприведенная формула (IV) отображает нейтральное металлоценовое каталитическое соединение с объемистым лигандом.

25 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 30 включают те заместители у R, которые указаны выше, включая циклобутильный, циклогексильный, гептильный, толильный, трифторметильный, тетраметиленовый, пентаметиленовый, метилиденовый, метокси, этокси, пропокси, фенокси, бис-(N-метиланилидный), диметиламидный, диметилфосфидный радикалы и т.п.

В другом варианте активаторный комплекс по изобретению используют с 35 металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистым лигандом формулы (V), где L^A и L^B связаны между собой по меньшей мере одной мостиковой группой A, как это представлено следующей формулой:



Эти связанные мостиками соединения формулы (V) известны как связанные мостиком 40 металлоценовые каталитические соединения 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 сочетание. Предпочтительная мостиковая 45 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. Неограничивающие примеры мостиковой группы A могут быть представлены с помощью формул R'_2C , R'_2Si , $R'_2SiR'_2Si$, R'_2Ge , $R'P$, где R' независимо обозначает радикал, который представляет собой остаток 50 гидрида, гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, галокарбил, замещенный галокарбил, гидрокарбилзамещенный металлоидорганический остаток, галокарбилзамещенный

металлоидорганический остаток, дизамещенный 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 металлоценовые каталитические соединения с объемистым

5 лигандом формулы (V) содержат по две или большее число мостиковых групп A (см. EP-B1 664301).

По другому варианту активаторный комплекс по изобретению можно использовать с металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистым лигандом, где заместители R объемистых лигандов L^A и L^B формул (IV) и (V) замещены одинаковым или

10 разным числом заместителей у каждого из таких объемистых лигандов. В другом варианте объемистые лиганды L^A и L^B формул (IV) и (V) являются разными.

В другом варианте активаторный комплекс по изобретению можно использовать с другими металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистым лигандом, с такими как те, которые представлены в US №№5064802, 5145819, 5149819, 5243001, 5239022, 5276208, 5296434, 5321106, 5329031, 5304614, 5677401, 5723398, 5753578, 5854363, 5856547, 5858903, 5859158, 5900517 и 5939503, 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, 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.

В еще одном варианте активаторный комплекс по изобретению можно использовать с металлоценовыми катализаторами с объемистым лигандом, которые включают металлоценовые каталитические соединения, содержащие по одному объемистому лиганду, со связанным мостиком гетероатомом. Катализаторы и каталитические системы этих типов представлены, например, в WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 и WO 99/20637, US №№5057475, 5096867, 5055438, 5198401, 5227440 и 5264405, и в EP-A 0420436.

В данном варианте активаторные комплексы по изобретению используют с металлоценовым каталитическим соединением с объемистым лигандом, представленным формулой (VI)



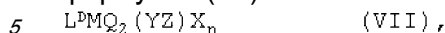
где M обозначает атом металла групп с 3 по 12 или атом металла, выбранного из рядов актиноидов и лантанидов Периодической таблицы элементов, причем предпочтительным значением M является атом переходного металла групп с 4 по 12, более предпочтительным значением M является атом переходного металла группы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

В формуле (VI) J обозначает гетероатомсодержащий лиганд, у которого J обозначает элемент группы 15 с координационным числом три или элемент группы 16 с координационным числом два Периодической таблицы элементов. В предпочтительном варианте J содержит атом азота, фосфора, кислорода или серы, причем наиболее предпочтителен атом азота.

По еще одному варианту активаторный комплекс по изобретению используют с металлоценовым каталитическим соединением с объемистым лигандом, которое 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 US №№5527752 и 5747406 и в EP-B1 0735057.

По другому варианту активаторный комплекс по изобретению используют с содержащим лиганд металлоценовым каталитическим соединением, которое можно представить формулой (VII)



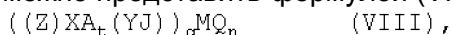
где М обозначает атом металла групп с 3 по 16, предпочтительно атом переходного металла групп с 4 по 12, а наиболее предпочтительно атом переходного металла группы 4, 5 или 6; L^D обозначает объемистый лиганд, который связан с М; каждый Q независимо связан с М, а $Q_2(YZ)$ образует однозарядный полидентатный лиганд; А или Q обозначает одновалентный анионный лиганд, также связанный с М; 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 (VII) L и М имеют значения, указанные выше для формулы (IV); Q имеет значения, указанные выше для формулы (IV), 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; n 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.

В другом варианте активаторный комплекс по изобретению используют с металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистым лигандом, которые включают гетероциклические лигандные комплексы, объемистые лиганды, кольца или кольцевые системы которых 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 металлоценовых каталитических соединений с объемистыми лигандами представлены в WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379, WO 98/22486, в EP-A1 0874005 и US №№5637660, 5539124, 5554775, 5756611, 5233049, 5744417 и 5856258.

В другом варианте активаторный комплекс по изобретению можно использовать с металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистым лигандом, которые включают комплексы, которые известны как катализаторы с переходными металлами 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. В еще одном варианте металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистыми лигандами являются те, которые представлены в WO 99/01481 и WO 98/42664.

В другом варианте активаторный комплекс по изобретению можно использовать с металлоценовыми каталитическими соединениями с объемистым лигандом, которые можно представить формулой (VIII)



где М обозначает атом металла, выбранного из групп с 3 по 13 и из рядов лантанидов и актиноидов Периодической таблицы элементов; Q связан с М и каждый Q обозначает одновалентный, двухвалентный или трехвалентный анион; X и Y связаны с М; один или большее число X и Y обозначают гетероатомы, предпочтительно как X, так и Y обозначают гетероатомы; Y содержится в гетероциклическом кольце J, где J включает от 2 до 50

неводородных атомов, предпочтительно от 2 до 30 углеродных атомов; Z связан с X, где Z содержит от 1 до 50 неводородных атомов, предпочтительно от 1 до 50 углеродных атомов, а в более предпочтительном варианте Z обозначает циклическую группу, содержащую от 3 до 50 атомов, предпочтительно от 3 до 30 углеродных атомов; t

5 обозначает 0 или 1; когда t обозначает 1, A обозначает мостиковую группу, связанную с по меньшей мере одним из X, Y и J, предпочтительно с X и J; q обозначает 1 или 2; n обозначает целое число от 1 до 4, в зависимости от состояния окисления M. В одном из вариантов, в котором X обозначает атом кислорода или серы, фрагмент Z является необязательным. В другом варианте, в котором X обозначает атом азота или фосфора, фрагмент Z содержится. По одному варианту предпочтительным значением Z является арильная группа, более предпочтительно замещенная арильная группа.

В одном варианте, охватываемом объемом настоящего изобретения, металлоценовые каталитические соединения с объемистыми лигандами, которые можно использовать с активаторным комплексом по изобретению, включают комплексы Ni^{2+} и Pd^{2+} ,
 15 представленные в статьях Johnson и др., "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J.Am.Chem.Soc. 1995, 117, 6414-6415, и Johnson и др., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J.Am.Chem.Soc. 1996, 118, 267-268, и в заявках WO 96/23010, опубликованной 1 августа 1996 г., и WO 99/02472 и в US №№5852145,
 20 5866663 и 5880241. Эти комплексы могут быть либо продуктами присоединения диалкильного эфира, либо алкилированными реакционными продуктами описанных диалогенидных комплексов, которые могут быть активированы до катионоактивного состояния описанными ниже активаторами по настоящему изобретению.

К металлоценовым катализаторам с объемистыми лигандами относятся также те соединения металлов групп с 8 по 10 с лигандами на дииминовой основе, которые
 25 представлены в WO 96/23010 и WO 97/48735 и в работе Gibson и др., Chem.Comm., сс.849-850 (1998).

Другими металлоценовыми катализаторами с объемистыми лигандами, которые можно использовать с активаторным комплексом по изобретению, являются имидокомплексы металлов групп 5 и 6, представленные в EP-A2 0816384 и US №5851945. В дополнение к
 30 ним связанные мостиками бисамидные каталитические соединения представлены в WO 96/27439. Другие металлоценовые катализаторы с объемистыми лигандами представлены как бис-(гидроксиароматические азотсодержащие лиганды) в US №5852146. Еще одни металлоценовые катализаторы, содержащие по одному или несколько атомов элементов
 35 группы 15, включают те, что описаны в WO 98/46651. Тем не менее другие металлоценовые катализаторы с объемистыми лигандами включают те полициклические металлоценовые катализаторы с объемистыми лигандами, что описаны в WO 99/20665.

В одном варианте в список описанных выше металлоценовых катализаторов с объемистыми лигандами предусматривается включение их структурных, оптических или
 40 энантиомерных изомеров (мезо- и рацемические изомеры см., например, в US №5852143).

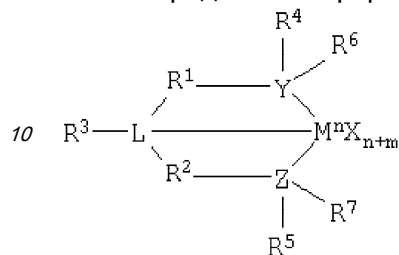
Катализаторы полимеризации, содержащие атом элемента группы 15

Активаторные комплексы по изобретению можно также использовать с каталитическими соединениями для полимеризации, содержащими атом элемента группы 15. Обычно эти катализаторы включают атом металла групп с 3 по 14, предпочтительно групп с 3 по 7,
 45 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 меньшей мере один из которых связан также с атомом группы 15 или 16 через другую группу.

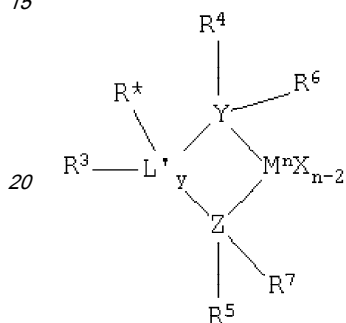
По предпочтительному варианту по крайней мере один из атомов элементов группы 15
 50 связан также с атомом элемента группы 15 или 16 через другую группу, которой может быть углеводородная группа с C_1 - C_{20} , группа, содержащая гетероатом, например атом кремния, германия, олова, свинца или фосфора, где атом элемента группы 15 или 16 может быть также не связан ни с чем или 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.

- 5 Содержащие атом металла группы 15 каталитические соединения для полимеризации можно представить формулой (IX) или (X)



(IX) или



(X)

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

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

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

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

т 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 группу с C₁ по C₂₀, гетероатомсодержащую группу, включающую до двадцати углеродных атомов, атом кремния, германия, олова или фосфора, предпочтительно алкильную, арильную или аралкильную группу с C₂ по C₂₀, более предпочтительно линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу с C₂ по C₂₀, наиболее предпочтительно углеводородную группу с C₂ по C₆;

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 R^3 отсутствует или обозначает атом водорода или алкильную группу, а наиболее предпочтительно атом водорода;

R^4 и R^5 каждый независимо обозначает алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную циклическую алкильную группу, циклическую арилалкильную группу, замещенную циклическую арилалкильную группу или полициклическую систему, предпочтительно включающую до 20 углеродных атомов, предпочтительнее в пределах от 3 до 10 углеродных атомов, а еще более предпочтительно углеводородную группу с C_1 по C_{20} , арильную C_1 - C_{20} группу или арилалкильную группу с C_1 по C_{20} , или гетероатомсодержащую группу, например PR_3 , где R обозначает алкильную группу;

R^1 и R^2 могут быть связанными между собой и/или R^4 и R^5 могут быть связанными между собой;

R^6 и R^7 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

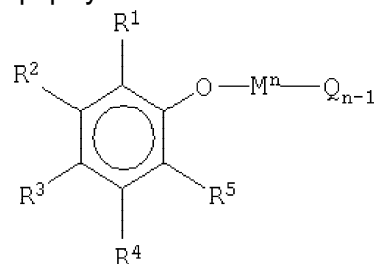
R^* отсутствует или обозначает атом водорода, группу, содержащую атом элемента группы 14, атом галогена или гетероатомсодержащую группу.

Понятием "формальный заряд лиганда YZL или YZL'" обозначают заряд всего лиганда без металла и уходящих групп X. Выражение " R^1 и R^2 могут быть также связанными между собой" означает, что R^1 и R^2 могут быть непосредственно связаны друг с другом или могут быть связаны между собой посредством других групп. Выражение " R^4 и R^5 могут быть также связанными между собой" означает, что R^4 и R^5 могут быть непосредственно связаны друг с другом или могут быть связаны между собой посредством других групп.

Феноксидные каталитические композиции с переходным металлом

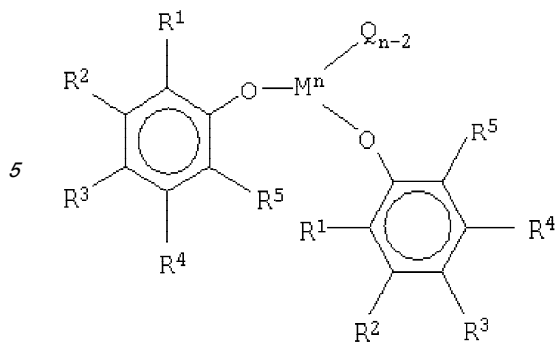
Активаторные комплексы по изобретению можно также использовать с феноксидными каталитическими соединениями переходных металлов. Обычно эти комплексы представляют собой замещенные гетероатомом лигированные феноксидом соединения переходных металлов групп с 3 по 10 или лантанидных металлов, у которых атом металла связан с кислородным атомом феноксидной группы.

Феноксидные каталитические соединения переходных металлов можно представить формулой XI или XII



(XI)

или



(XII)

в которых R¹ обозначает водородный атом или группу с C₄ по C₁₀₀, предпочтительно третичную алкильную группу, предпочтительнее алкильную группу с C₄ по C₂₀, предпочтительно третичную алкильную группу с C₄ по C₂₀, предпочтительнее нейтральную группу с C₄ по C₁₀₀, и может быть связанным или может быть также не связанным с M;

по меньшей мере один из радикалов с R² по R⁵ обозначает группу, содержащую гетероатом, а каждый из остальных с R² по R⁵ независимо обозначает водородный атом или группу с C₁ по C₁₀₀, предпочтительно алкильную группу с C₄ по C₂₀, предпочтительные примеры которой включают бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, изогексил, октил, изооктил, децил, нонил и додецил, и любой из радикалов с R² по R⁵ также может быть связанным или может быть не связанным с M;

каждая группа с R¹ по R⁵ может быть независимо замещенной или не замещенной другими атомами, включающими гетероатомы, или содержащей гетероатом группой (группами);

O обозначает атом кислорода;

M обозначает атом переходного металла из элементов 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, а Q обозначает и каждый Q независимо может обозначать 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.

Гетероатомсодержащая группа может представлять собой 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 аналогичных или разных гетероатомов. Предпочтительные гетероатомсодержащие группы включают остатки иминов, аминов, оксидов, фосфинов, простых эфиров, кетенов, оксазолинов, гетероциклов, оксазолинов, тиоэфиров и т.п. Особенно предпочтительные гетероатомсодержащие группы включают иминовые 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.

В предпочтительном варианте замещенное гетероатомом феноксидное соединение переходного металла представляет собой иминофеноксидное соединение переходного металла группы 4, а более предпочтительно иминофеноксидциркониевое соединение.

Другие металлоценовые каталитические соединения с объемистым лигандом
Другими катализаторами являются имидокомплексы металлов групп 5 и 6, представленные в EP-A2 0816384 и US №5851945. Кроме того, другие катализаторы включают мостиковые бисариламидные соединения элементов группы 4, представленные в работе D.H.McConville и др. в Organometallics 1195, 14, 5478-5480. Связанные мостиками бисамидные каталитические соединения представлены в WO 96/27439. Другие приемлемые катализаторы представлены как бис-(гидроксиароматические азотсодержащие лиганды) в US №5852146.

Еще одни катализаторы, содержащие по одному или несколько атомов элементов группы 15, включают те, которые описаны в WO 98/46651. Тем не менее другие катализаторы включают те полициклические металлоценовые катализаторы с объемистыми лигандами, которые описаны в WO 99/20665.

В одном варианте предусматривается использование активаторных комплексов по изобретению совместно с металлоценовыми катализаторами с объемистыми лигандами, включающими их структурные, оптические или энантиомерные изомеры (мезо- и рацемические изомеры см., например, в US №5852143).

В другом варианте предусматривается также возможность использования катализаторов полимеризации, описанных выше, в сочетании с активатором (активаторами) по настоящему изобретению.

В одном варианте предпочтительное мольное соотношение между металлом активаторного компонента по изобретению и металлическим компонентом находится в пределах от 0,3:1 до 3:1.

Нанесенные на носитель каталитические системы по изобретению

Активатор по изобретению и/или каталитическое соединение для полимеризации можно объединять с одним или несколькими материалами носителя или носителями с использованием одного из методов нанесения на носитель, известных в данной области техники, или так, как изложено ниже. Так, например, в одном варианте активатор находится в нанесенной на носитель форме, в частности осажденным на подложке или носителе, в контакте с ним, испаренным с ним, связанным с ним, внедренным в него, адсорбированным на нем или абсорбированным в него. В другом варианте активатор и каталитическое соединение могут быть осажденными на подложке или носителе, в контакте с ним, испаренными с ним, связанными с ним, внедренными в него, адсорбированными на нем или абсорбированными в него.

Понятия "подложка" и "носитель" используют, принимая во внимание цели описания данной заявки на патент, как взаимозаменяемые, они применимы к любому материалу носителя, предпочтительно к пористому материалу носителя, включая неорганические и органические материалы носителей. Неограничивающие примеры неорганических материалов носителей включают неорганические оксиды и неорганические хлориды. К другим носителям относятся смолистые материалы носителей, такие как полистирол, функционализированные или сшитые органические носители, такие как полистирольные, дивинилбензолные, полиолефиновые и другие полимерные соединения, цеолиты, тальк, глины и любой другой органический или неорганический материал носителя и т.п., а также их смеси.

В одном варианте гетероциклические соединения и алюминийалкил и/или алюмоксаны, описанные выше, объединяют с одним или несколькими материалами носителей или носителями. В другом варианте гетероциклическое соединение объединяют с материалом носителя, предпочтительно с диоксидом кремния, обработанным алюминийалкилом или алюмоксановым соединением, благодаря чему носитель обладает связанными с ним алюминийалкильными группами. Нанесенные на носитель каталитические системы по изобретению в общем могут быть приготовлены реакцией гетероциклического соединения с алюминийалкилом или алюмоксаном, добавлением предшественника катализатора с последующим добавлением материала носителя, такого как диоксид кремния или оксид алюминия.

Материалами носителей являются любые из обычных материалов носителей.

Предпочтительный материал носителя представляет собой пористый материал носителя, например тальк, неорганические оксиды и неорганические хлориды. К другим материалам носителей относятся смолистые материалы носителей, такие как полистирол,

5 функционализированные или сшитые органические носителя, такие как полистирольные, дивинилбензолные, полиолефиновые и другие полимерные соединения, цеолиты, глины и любой другой органический или неорганический материал носителя и т.п., а также их смеси.

Предпочтительными материалами носителей являются неорганические оксиды, которые
10 включают оксиды металлов групп 2, 3, 4, 5, 13 и 14. Предпочтительные носители включают диоксид кремния, белую сажу, оксид алюминия (см. WO 99/60033), диоксид кремния/оксид алюминия и их смеси. Другие целесообразные носители включают оксид магния, диоксид титана, диоксид циркония, хлорид магния (см. US №5965477), монтмориллонит (см. EP-B1 0511665), филлосиликат, цеолиты, тальк, глины (см. US
15 №6034187) и т.п. Можно использовать также сочетания этих материалов носителей, например диоксид кремния/хром, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид кремния/диоксид титана и т.п. Кроме того, материалы носителей могут включать те пористые акриловые полимеры, которые описаны в EP-B1 0767184. Другие материалы носителей включают наноккомпозиты, как это изложено в заявке PCT WO 99/47598,
20 аэрогели, как это представлено в WO 99/48605, сферолиты, как это изложено в US №5972510, и полимерный бисер, как он представлен в WO 99/50311. Другим носителем является белая сажа, доступная на фирме Cabot Corporation под товарным знаком Cabosil TS-610. Белая сажа, как правило, представляет собой диоксид кремния с размерами частиц от 7 до 30 нм, который обработан диметилсилилдихлоридом таким образом, что
25 большинство поверхностных гидроксильных групп оказываются блокированными.

В другом варианте в соответствии с изобретением приемлемы любые общеизвестные неорганические оксиды, такие как диоксид кремния, материалы носителей, которые сохраняют гидроксильные группы после обработки по методам дегидратации. Благодаря доступности предпочтительны носители на основе как диоксида кремния, так и содержащих
30 диоксид кремния оксидов металлов, например диоксид кремния/оксид алюминия. Наиболее типичны частицы диоксида кремния, гели и стеклянный бисер.

Эти металлоксидные композиции дополнительно могут включать оксиды других металлов, таких как Al, K, Mg, Na, Si, Ti и Zr, поэтому для удаления воды и свободного кислорода их следует (что предпочтительно) обрабатывать термическим и/или
35 химическим средством. Такую обработку, как правило, проводят под вакуумом в горячей печи, в горячем псевдооживленном слое или обезвоживающими агентами, такими как органосиланы, силоксаны, алюминийалкильные соединения и т.д. Эффективность обработки должна быть такой, чтобы обеспечить удаление максимально возможного количества удерживаемых влаги и кислорода, но чтобы сохранить химически существенное
40 количество гидроксильных функциональных групп. Таким образом, допустимо кальцинирование при температуре до 800°C или выше, вплоть до точки, предшествующей температуре разложения материала носителя, в течение нескольких часов, а при необходимости добиться более высокого содержания нанесенного на носитель анионного активатора приемлемо кальцинирование при более низких температурах и в течение
45 меньших промежутков времени. Когда оксидом металла является диоксид кремния, приемлемое целевое содержание, как правило, составляет от меньше 0,1 до 3,0 ммоль активатора/г SiO₂, что может быть достигнуто, например, варьированием температуры кальцинирования от 200 до 800°C и выше (см. работу Zhuralev и др., Langmuir 1987, том 3, 316, в которой описана корреляция между температурой, продолжительностью
50 кальцинирования и содержанием гидроксильных групп в диоксиде кремния с варьированием удельной площади поверхности).

Потребность в доступных гидроксильных группах в качестве участков присоединения при выполнении настоящего изобретения может быть также удовлетворена

предварительной обработкой с использованием менее чем стехиометрического количества химического обезвоживающего агента. Если кальцинирование проводят при температурах ниже 400°C, то для блокирования по концам связанных водородными связями пар силанольных групп, которые содержатся в менее жестких условиях кальцинирования, можно использовать бифункциональные агенты сочетания [например, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$] (см., например, "Investigation of Quantitative SiOH Determination by the Silane Treatment of Disperse Silica", Gorski и др., Journ. of Colloid and Interface Science, том 126, №2, декабрь 1988 г., где обсуждается влияние силановых агентов сочетания в случаях кремнеземных наполнителей для полимеров, которые обычно также эффективны при модификации силанольных групп на каталитических носителях по изобретению. Аналогичным образом использование кислоты Льюиса в избытке относительно стехиометрического количества, необходимого для взаимодействия с соединениями переходных металлов, обычно служит для нейтрализации избытка силанольных групп без заметного отрицательного влияния на приготовление катализатора или последующую полимеризацию.

В другом варианте в качестве носителей используют полимерные носители, содержащие гидроксильные функциональные группы, но функциональными группами могут быть группы любых из первичных алкиламинов, вторичных алкиламинов и других соединений, где эти группы структурно внедрены в полимерную цепь и способны вступать во взаимодействие типа кислота/основание с кислотой Льюиса, вследствие чего лиганд, заполняющий один координационный участок алюминия, протонируется и замещается введенной с полимером функциональной группой (что касается содержащих функциональные группы полимеров, то см., например, US №5288677).

Предпочтительный материал носителя, наиболее предпочтительно неорганический оксид, характеризуется удельными площадью поверхности в интервале от примерно 10 до примерно 700 м²/г и объемом пор в интервале от примерно 0,1 до примерно 4,0 куб.см/г и средним размером частиц в интервале от примерно 5 до примерно 500 мкм. В более предпочтительном варианте удельные площадь поверхности материала носителя находится в интервале от примерно 50 до примерно 500 м²/г и объем пор составляет от примерно 0,5 до примерно 3,5 куб.см/г, а средний размер частиц равен от примерно 10 до примерно 200 мкм. Средний размер пор носителя, как правило, находится в диапазоне от 10 до 1000 Å, предпочтительно от 50 до примерно 500 Å, а наиболее предпочтительно от 75 до примерно 350 Å.

Материалы носителей могут быть обработаны химическим путем, например фторидным соединением, как это изложено в WO 00/12565. Другие нанесенные на носители активаторы описаны, например, в заявке WO 00/13792, которая посвящена нанесенному на носитель борсодержащему твердому кислотному комплексу.

В одном варианте материал носителя, содержащий связанное с ним алюминийалкильное и/или алюмоксановое соединение, может быть приготовлен совмещением содержащего алюминий соединения с материалом носителя в приемлемом растворителе. В одном из вариантов это совмещение осуществляют в условиях любых приемлемых давления и температуры в инертной атмосфере. В предпочтительном варианте совмещение проводят под атмосферным давлением и при комнатной температуре в азотной атмосфере. В более предпочтительном варианте смесь нагревают до температуры ниже примерно 200°C, более предпочтительно ниже 150°C. Реагенты находятся в контакте в течение приемлемого времени, в частности в течение по меньшей мере примерно 1 мин, предпочтительно от примерно 1 мин до примерно 10 ч, более предпочтительно в течение от примерно 1 мин до примерно 3 ч.

Примеры нанесения на носитель каталитических систем металлоценового типа с объемистым лигандом, которые можно использовать для нанесения на носитель активатора и/или каталитической системы по изобретению, представлены в US №№4701432, 4808561, 4912075, 4925821, 4937217, 5008228, 5238892, 5240894, 5332706, 5346925, 5422325, 5466649, 5466766, 5468702, 5529965, 5554704, 5629253, 5639835,

5625015, 5643847, 5665665, 5698487, 5714424, 5723400, 5723402, 5731261, 5759940, 5767032, 5770664, 5846895 и 5939348 в заявках на патенты US серийные номера 271598, поданной 7 июля 1994 г., и 788736, поданной 23 января 1997 г., в WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 и WO 97/02297, и EP-B1 0685494.

5 В другом варианте с каталитической системой, включающей активаторные соединения по изобретению, при приготовлении нанесенной на носитель каталитической системы, которая описана в PCT WO 96/11960, можно использовать антистатик или модификатор поверхности. Каталитические системы по изобретению могут быть также приготовлены в присутствии олефина, например гексена-1.

10 В другом варианте активатор и/или каталитическую систему по изобретению можно объединять с солью металла эфира карбоновой кислоты, например с карбоксилатами алюминия, такими как моно-, ди- и тристеараты алюминия, октоаты, олеаты и циклогексилбутираты алюминия, как это изложено в US 6300436 и 6306984.

В еще одном варианте осуществляют метод приготовления металлоценовой каталитической системы с объемистым лигандом на носителе, который можно применять для нанесения на носитель активатора по изобретению и который представлен в заявках на патенты US серийные номера 265533, поданной 24 июня 1994 г., и 265532, поданной 24 июня 1994 г., а также в заявках WO 96/00245 и WO 96/00243, которые обе опубликованы 4 января 1996 г. В этом методе металлоценовое каталитическое соединение суспендируют в жидкости с получением каталитического раствора или эмульсии. Готовят отдельный раствор, включающий активатор. В качестве жидкости можно использовать любой совместимый растворитель или другую жидкость, способную образовывать с каталитическими соединениями и/или активатором раствор. В наиболее предпочтительном варианте в качестве жидкости используют циклоалифатический или ароматический углеводород, предпочтительнее всего толуол. Растворы каталитического соединения и активатора смешивают между собой и добавляют к нагретому пористому носителю или нагретый пористый носитель добавляют в эти растворы таким образом, чтобы общий объем раствора каталитического соединения металлоценового типа с объемистым лигандом и раствора активатора или раствора каталитического соединения металлоценового типа с объемистым лигандом и активатора был меньше четырехкратного объема пор пористого носителя, более предпочтительно меньше трехкратного, а еще более предпочтительно меньше двукратного объема, причем предпочтительные интервалы составляют от 1,1 до 3,5 крат, а наиболее предпочтительные равны от 1,2 до 3 крат.

В одном варианте метода приготовления нанесенной на носитель каталитической системы количество жидкости, в которой содержится активатор по изобретению и/или каталитическое соединение, является таким, чтобы оно было меньше четырехкратного объема пор материала подложки, более предпочтительно меньше трехкратного объема, а еще более предпочтительно меньше двукратного объема, причем предпочтительные интервалы составляют от 1,1 до 3,5 крат, а наиболее предпочтительные интервалы равны от 1,2 до 3 крат. В другом варианте количество жидкости, в которой содержится активатор, составляет от одного до меньше одного крат объема пор материала носителя, используемого при приготовлении нанесенного на подложку активатора.

Методы определения общего объема пор пористого носителя в данной области техники хорошо известны. Подробности одного из этих методов обсуждаются в томе 1 работы Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (см. конкретно сс.67-96). Этот предпочтительный метод включает применение классического прибора БЭТ для определения абсорбции азота. Другой метод, хорошо известный в данной области техники, описан в работе Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts by Liquid Titration, том 28, №3, Analytical Chemistry 332-334 (март, 1956 г.).

50 Процесс полимеризации

Активаторы по изобретению, каталитические системы и нанесенные на носитель каталитические системы, в которых используют активаторы, приемлемы для применения в любом процессе форполимеризации и/или полимеризации в широком диапазоне

температур и давлений. Температура может находиться в интервале от -60 до примерно 280°C, предпочтительно от 50 до примерно 200°C. В одном варианте процесс полимеризации проводят при температуре выше 0°C, выше 50°C, выше 80°C, выше 100°C, выше 150°C, выше 200°C. В одном варианте создаваемые давления могут находиться в интервале от 1 до примерно 500 ат или выше.

Полимеризационные процессы включают процессы в растворе, газовой фазе, суспензионной фазе, под высоким давлением и их сочетания. Особенно предпочтителен процесс полимеризации в газовой фазе или суспензионной фазе одного или нескольких олефинов, по меньшей мере одним из которых является этилен или пропилен.

В одном из вариантов способ по настоящему изобретению предназначен для проведения процесса полимеризации в растворе, под высоким давлением, в суспензии или газовой фазе одного или нескольких олефиновых мономеров, содержащих от 2 до 30 углеродных атомов, предпочтительно от 2 до 12 углеродных атомов, а более предпочтительно от 2 до 8 углеродных атомов. Изобретение особенно хорошо подходит для полимеризации двух или большего числа таких олефиновых мономеров, как этилен, пропилен, бутен-1, пентен-1, 4-метилпентен-1, гексен-1, октен-1 и децен-1.

Другие мономеры, которые могут быть использованы в способе по изобретению, включают этиленовоненасыщенные мономеры, диолефины, содержащие от 4 до 18 углеродных атомов, сопряженные и несопряженные диены, полиены, виниловые мономеры и циклические олефины. Неограничивающие примеры мономеров, которые приемлемы для использования по изобретению, могут включать норборнен, норборнадиен, изобутилен, изопрен, винилбензоциклобутан, стиролы, алкилзамещенный стирол, этилиденнорборнен, дициклопентадиен и циклопентен.

В другом варианте способа по изобретению получают сополимер этилена, причем в этом случае в ходе проведения газофазного процесса полимеризуют этилен и сомономер, представляющий собой по меньшей мере один альфа-олефин, содержащий от 4 до 15 углеродных атомов, предпочтительно от 4 до 12 углеродных атомов, а наиболее предпочтительно от 4 до 8 углеродных атомов.

В другом варианте осуществления способа по изобретению этилен или пропилен полимеризуют с по меньшей мере двумя другими сомономерами, одним из которых может быть (но необязательно) диен, с получением тройного сополимера.

В одном из вариантов изобретение применимо к полимеризационному процессу, в частности к газофазному или суспензионному процессу, проводимому при полимеризации пропилена индивидуально или вместе с одним или несколькими другими мономерами, включая этилен и/или другие олефины, содержащие от 4 до 12 углеродных атомов.

В процессе газофазной полимеризации, как правило, применяют непрерывный цикл, в котором в одной части цикла реакторной системы 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 газофазном процессе получения полимеров с псевдоожиженным слоем через 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, US №№4543399, 4588790, 5028670, 5317036, 5352749, 5405922, 5436304, 5453471, 5462999, 5616661 и 5668228).

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

Температуру в реакторе в ходе проведения газофазного процесса можно варьировать от

примерно 30 до примерно 120°C, предпочтительно от примерно 60 до примерно 115°C, более предпочтительно в интервале от примерно 70 до примерно 110°C, а наиболее предпочтительно в интервале от примерно 70 до примерно 95°C. В другом варианте температура в реакторе в ходе проведения газофазного процесса превышает примерно 60°C.

Другие газофазные процессы, для проведения которых предназначен способ по изобретению, включают полимеризационные процессы с последовательными этапами или многостадийные процессы. Способы проведения газофазных процессов, для осуществления которых также предназначено изобретение, включают те, которые представлены в US №№5627242, 5665818, 5677375 и в EP-A 0794200, EP-B1 0649992, EP-A 0802202 и EP-B 0634421.

В еще одном варианте применение реактора при выполнении настоящего изобретения и способа по изобретению обеспечивает 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 чем 65000 фунтов/ч (29000 кг/ч) до больше 100000 фунтов/ч (45500 кг/ч).

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 другом варианте температура суспензионного процесса превышает 100°C. В процессе суспензионной полимеризации суспензию твердого порошкообразного полимера готовят в жидкой полимеризационной разбавительной среде, в которую вводят этилен и сомомеры, а часто вместе с катализатором добавляют водород. Суспензию, включающую разбавитель, из реактора периодически или непрерывно удаляют, после чего летучие компоненты от полимера отделяют 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.

В другом варианте метод полимеризации, применяемый при выполнении изобретения, называют полимеризацией 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 описан, например, в US №3248179. Другие способы суспензионной полимеризации включают те, которые осуществляют в реакторе с циркуляцией, и способы с применением множества реакторов смешения, размещенных последовательно, параллельно или с сочетанием этих компоновок. Неограничивающие примеры суспензионных способов включают способы с реакторами непрерывного действия с циркуляцией или смешения. Существуют также другие примеры суспензионных способов, представленные в US №4613484.

В другом варианте применение реактора при осуществлении суспензионного способа по изобретению обеспечивает 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 больше 25000 фунтов/ч (11340 кг/ч) до примерно 100000 фунтов/ч (45500 кг/ч).

Примеры способов, осуществляемых в растворе, представлены в US №№4271060, 5001205, 5236998, 5589555 и WO 99/32525.

В одном из вариантов осуществления способа по изобретению процесс, предпочтительно суспензионный или газофазный процесс, проводят в присутствии каталитической системы по изобретению и в отсутствие или практически в отсутствие каких-либо очищающих добавок, таких как триэтилалюминий, триметиалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, диэтилалюмохлорид, дибутилцинк и т.п. Этот способ представлен в WO 96/08520, US №№5712352 и 5763543.

В другом варианте по изобретению предлагается способ инъекции каталитической системы по изобретению в реактор, в частности в газофазный реактор. По одному из вариантов эту каталитическую систему используют в не нанесенной на носитель форме, предпочтительно в форме жидкости, такой как представленная в US №№5317036 и 5693727 и в EP A-0593083. Полимеризационный катализатор в жидкой форме можно вводить в реактор с активатором и/или носителем, и/или нанесенным на носитель активатором совместно или раздельно. Можно применять способы инъекции, представленные в PCT WO 97/46599. Когда используют не нанесенную на носитель каталитическую систему, мольное соотношение между металлом кислоты Льюиса как активаторного компонента и металлом феноксидного каталитического соединения переходного металла находится в пределах от 0,3:1 до 10000:1, предпочтительно от 100:1 до 5000:1, а наиболее предпочтительно от 500:1 до 2000:1.

Полимерные продукты

Полимеры, получаемые согласно способу по изобретению, могут быть использованы в широком разнообразии продуктов и конечных целей применения. Получаемые полимеры включают линейный полиэтилен низкой плотности, эластомеры, пластомеры, полиэтилены высокой плотности, полиэтилены средней плотности, полиэтилены низкой плотности, полипропилен и полипропиленовые сополимеры,

Полимеры, как правило, полимеры на этиленовой основе, обладают плотностью в интервале от 0,86 до 0,97 г/куб.см, предпочтительно в интервале от 0,88 до 0,965 г/куб.см, более предпочтительно в интервале от 0,900 до 0,96 г/куб.см, еще более предпочтительно в интервале от 0,905 до 0,95 г/куб.см, тем не менее еще предпочтительнее в интервале от 0,910 до 0,940 г/куб.см, наиболее предпочтительно больше 0,915 г/куб.см, предпочтительнее больше 0,920 г/куб.см, а наиболее предпочтительно больше 0,925 г/куб.см. Плотность определяют в соответствии со стандартом ASTM D-1238.

Полимеры, получаемые согласно способу по изобретению, как правило, обладают молекулярно-массовым распределением, значением соотношения между средневесовой молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой (M_w/M_n), от больше 1,5 до примерно 15, в частности от больше 2 до примерно 10, более предпочтительно от больше примерно 2,2 до меньше примерно 8, а наиболее предпочтительно от 2,5 до 8.

Полимеры по изобретению, как правило, характеризуются также узким композиционным распределением, как это определяют по показателю ширины композиционного распределения (ПШКР). Дополнительные подробности определения ПШКР сополимера специалистам в данной области техники известны (см., например, заявку PCT WO 93/03093, опубликованную 18 февраля 1993 г.). В одном из вариантов такие полимеры по изобретению обладают значениями ПШКР, обычно находящимися в интервале от больше 50 до 100%, предпочтительно 99%, предпочтительнее в интервале от 55 до 85%, более предпочтительно от 60 до 80%, еще более предпочтительно больше 60% и тем не менее еще предпочтительнее больше 65%.

В другом варианте полимеры, получаемые с использованием каталитической системы по изобретению, обладают ПШКР меньше 50%, более предпочтительно меньше 40%, а наиболее предпочтительно меньше 30%.

В одном из вариантов такие полимеры по настоящему изобретению обладают индексом расплава (ИР) или (I_2), как его определяют по стандарту ASTM D-123 8-E, в интервале от неопределяемого параметра истечения до 1000 дг/мин, более предпочтительно от примерно 0,01 до примерно 100 дг/мин, еще более предпочтительно от примерно 0,1 до

примерно 50 дг/мин, а наиболее предпочтительно от примерно 0,1 до примерно 10 дг/мин.

В одном варианте полимеры по изобретению характеризуются значениями соотношения индексов расплава (IP_{21}/IP_2) (IP_{21} определяют по стандарту ASTM D-1238-F) от 10 до меньше 25, более предпочтительно от примерно 15 до меньше 25.

5 В предпочтительном варианте полимеры по изобретению характеризуются значениями соотношения индексов расплава (IP_{21}/IP_2) (IP_{21} определяют по стандарту ASTM D-1238-F) от предпочтительно больше 25, более предпочтительно больше 30, еще более предпочтительно больше 40, тем не менее еще более предпочтительно больше 50, а наиболее предпочтительно больше 65. В другом варианте полимер по изобретению может
10 обладать узким молекулярно-массовым распределением и широким композиционным распределением или наоборот. Такими полимерами могут быть те, которые представлены в US №5798427.

По еще одному варианту согласно способу по изобретению получают полимеры на пропиленовой основе. Эти полимеры включают атактический полипропилен,
15 изотактический полипропилен, полуизотактический и синдиотактический полипропилены. К другим пропиленовым полимерам относятся пропиленовые блок- и ударопрочные сополимеры. Пропиленовые полимеры этих типов в данной области техники хорошо известны (см., например, US №№4794096, 3248455, 4376851, 5036034 и 5459117).

Предлагаемые по изобретению полимеры можно совмещать и/или совместно
20 экструдировать с любым другим полимером. Неограничивающие примеры других полимеров включают линейные полиэтилены низкой плотности, эластомеры, пластомеры, полиэтилен высокого давления и низкой плотности, полиэтилены высокой плотности, полипропилены и т.п.

Полимеры, получаемые согласно способу по изобретению, и их смеси могут быть
25 использованы в таких процессах формования, как экструзия и совместная экструзия пленки и листов и прядение волокна, равно как и выдувное формование, литье под давлением и роторное формование. Пленки включают пленки, изготовленные экструзией с раздувкой и отливкой, пленки изготовленные совместной экструзией или послойным формованием, которые можно применять как усадочные пленки, липкие пленки,
30 растягивающиеся пленки, прокладочные пленки для сварки, ориентированные пленки, упаковку для легких закусок, мешки для жестких условий эксплуатации, мешки для бакалейных товаров, упаковку для испеченных и замороженных пищевых продуктов, упаковку для медицинских целей, уплотнительные материалы промышленного назначения, мембраны и т.д., применяемые в контакте с пищевыми и непищевыми продуктами.
35 Изготовление волокон включает прядение из расплава, прядение из раствора и процессы прядения из расплава полого волокна со струей воздуха для применения в тканой и нетканой формах при изготовлении фильтров, тканей для полотенец, одежды для медицинских работников, геотекстильных материалов и т.д. Экструдированные изделия включают трубки медицинского назначения, покрытия проводов и кабелей, обычные трубки,
40 геомембраны и облицовочные материалы для бассейнов. К формованной продукции относятся одно- и многослойные изделия в форме бутылок, крупногабаритные емкости, крупногабаритные полые изделия, жесткие сосуды для пищевых продуктов, игрушки и т.д.

ПРИМЕРЫ

Для лучшего понимания сущности настоящего изобретения, включая его
45 характеризующие преимущества, предлагаются следующие примеры.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

Нанесенный на диоксид кремния $(1,3\text{-MeBuCp})_2\text{ZrCl}_2$, активированный MAO, готовили в соответствии со способом, представленным в US №5712352.

ПРИМЕР 2

50 В 100-миллилитровой колбе 0,07 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 600°C, 2 мас.% F).

Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Далее диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К

диоксиду кремния добавляли 0,10 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в толуоле и выдерживали при 100°C в течение 1,5 ч. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас. %.

5 Нанесенному на носитель катализатору при комнатной температуре давали постоять в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 3

В 100-миллилитровой колбе 0,08 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Далее диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,10 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в толуоле и выдерживали при 100°C в течение 1,5 ч. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас. %. Нанесенному на носитель катализатору при комнатной температуре давали постоять в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 4

В 100-миллилитровой колбе 0,08 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,090 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение 1,5 ч. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас. %. Нанесенному на носитель катализатору при комнатной температуре давали постоять в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 5

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг тетраэтилалюмоксана (1,0 М в толуоле) растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 400 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 135°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас. % растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 6

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В этот раствор добавляли 1,00 г обработанного ТЭАл диоксида кремния

(Davison 948, кальцинированный при 600°C). Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 135°C и перемешивали каждые полчаса. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 7

В 100-миллилитровой колбе 0,16 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 600°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,05 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 8

В 100-миллилитровой колбе 0,16 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 600°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,2 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 9

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг триэтилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 300°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре.

Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 10

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триэтилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 11

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триэтилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 300°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 12

В 100-миллилитровой колбе 0,07 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, 600°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,2 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение 1,5 ч. В течение периода 1,5 ч окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 13

В 100-миллилитровой колбе 0,25 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в

течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,1 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Ме,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 14

В 100-миллилитровой колбе 0,07 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, 600°C, 2 мас.% F). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,20 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в толуоле и выдерживали при 100°C в течение 1,5 ч. В течение 1,5 ч окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Ме,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 15

В 100-миллилитровой колбе 0,07 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, 600°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,050 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение 1,5 ч. В течение 1,5 ч окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Ме,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 16

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг тетраэтилалюмоксана (1,0 М в толуоле) растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 300°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Ме,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при

комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

Процессы полимеризации

Процессы полимеризации с использованием нанесенных на носитель каталитических систем, приготовленных в примерах с 1 по 16, осуществляли в плакированном стеклом 20-миллилитровом автоклавном реакторе, оборудованном механической мешалкой, внешним обогревателем для регулирования температуры, мембранной линией для впуска и средством регулируемой подачи сухих азота и этилена в инертной атмосфере (азот) перчаточной камеры. Реактор сушили и тщательно дегазировали при 115°C. При комнатной температуре и под атмосферным давлением вводили разбавитель, сомономер и очищающую добавку (если использовали). Далее давление в реакторе доводили до технологического уровня и вводили этилен при одновременном перемешивании при 800 об/мин. Активатор и катализатор добавляли посредством шприца, причем в реакторе сохранялись технологические условия. Полимеризацию продолжали при одновременном поддержании в реакционном сосуде целевой технологической температуры в пределах 3°C и целевого технологического манометрического давления в пределах 5 фунтов/кв.дюйм (автоматическим добавлением по мере потребности этилена) до тех пор, пока не отмечали фиксированного потребления этилена (соответствует приблизительно 0,15 г полимера) или до истечения времени реакции максимум 40 мин. Реакцию останавливали доведением с помощью газовой смеси, состоявшей из 5 мол.% кислорода в аргоне, манометрического давления в реакторе до уровня на 30 фунтов/кв.дюйм выше целевого технологического давления. Полимер выделяли центрифугированием реакционной смеси под вакуумом. Активность во время полимеризации в общем рассчитывали делением выхода полимера на общую массу загруженного катализатора, на время в часах и на абсолютное давление мономера в атмосферах. Конкретную активность при полимеризации рассчитывали делением выхода полимера на общее число миллимолей переходного металла, содержавшегося в загруженном катализаторе, на время в часах и на абсолютное давление мономера в атмосферах. Соответствующие данные о полимерах, полученных с использованием каталитических систем примеров с 1 по 16, сведены в таблицу 1.

ТАБЛИЦА 1 Данные полимеризации при использовании каталитических систем примеров с 1 по 16							
Пример		Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат.*ч)
Сравн.1		3,2	384294,4	210524	1,8	0,126	540,4
Сравн.1		3	388432,4	182978	2,1	0,121	581,4
Сравн.1	среднее stddev	2,7	387380,3	193085	2,0	0,127	588,0
		3,0	386702	195529	2,0	0,125	569,9
		0,3	2151	13935	0,2	0,003	25,8
2		2,4	488364,2	294861	1,7	0,096	213,3
2		2,5	473494,7	197664	2,4	0,106	235,5
2	среднее stddev	2,8	460380,8	200747	2,3	0,089	197,7
		2,6	4774080	231091	2,1	0,097	215,5
		0,2	14001	55249	0,4	0,009	19,0
3		2,7	492415,7	279347	1,8	0,108	240,0
3		2,3	497942,3	293455	1,7	0,085	188,8
3	среднее stddev	2,5	483749,5	234490	2,1	0,097	215,5
		2,5	491369	269097	1,9	0,097	214,8
		0,2	7154	30789	0,2	0,012	25,6
4		2,4	505596,9	270467	1,9	0,071	157,7
4		2,5	495952	289348	1,7	0,07	155,5
4	среднее stddev	2,5	502853,1	308021	1,6	0,068	151,1
		2,5	501467	289279	1,7	0,070	154,8
		0,1	4970	18777	0,2	0,002	3,4
5		2,6	534594,8	261170	2	0,034	75,5
5		2,4	529599,8	319500	1,7	0,033	73,3

5	среднее stddev	2,4	533958,8	323033	1,7	0,033	73,3
		2,5	532718	301234	1,8	0,033	74,1
		0,1	2719	34741	0,2	0,001	1,3

5

Пример		Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат.*ч)
6	среднее stddev	2,4	413283,6	249554	1,7	0,126	518,7
		2,7	428413,4	250426	1,7	0,121	386,1
		2,8	427108	180713	2,4	0,118	394,8
7	среднее stddev	2,6	422935	226898	1,9	0,122	433,2
		0,2	8384	39999	0,4	0,004	74,2
		2,6	450490	253608	1,8	0,109	242,2
7	среднее stddev	2,6	473306,2	216051	2,2	0,092	204,4
		2,7	460814,3	277469	1,7	0,104	231,0
		2,6	61537	249043	1,9	0,102	225,9
8	среднее stddev	0,1	11425	30962	0,3	0,009	19,4
		2,7	412245,7	230767	1,8	0,12	489,4
		2,8	425803	253212	1,7	0,13	452,2
8	среднее stddev	2,9	435136,5	245094	1,8	0,124	483,5
		2,8	424395	243024	1,8	0,119	475,1
		0,1	11510	11365	0,1	0,006	20,0
9	среднее stddev	2,6	416014,3	227484	1,8	0,118	747,5
		2,7	426636,9	256396	1,7	0,121	709,4
		2,6	412179,3	258209	1,6	0,123	635,1
9	среднее stddev	2,6	418277	247363	1,7	0,121	697,3
		0,1	7490	17240	0,1	0,003	57,2
		3	368421,1	158260	2,3	0,136	1175,2
10	среднее stddev	3,2	368194,5	152915	2,4	0,134	1082,2
		3,1	375514,8	208971	1,8	0,136	1091,1
		3,1	370710	173382	2,2	0,135	1116,1
10	среднее stddev	0,1	4163	30936	0,3	0,001	51,3
		2,9	371230,9	219215	1,7	0,134	928,9
		2,9	373737,8	178173	2,1	0,126	763,7
11	среднее stddev	2,7	384209,4	95935,8	4	0,125	697,7
		2,8	376393	164441	2,6	0,128	796,8
		0,1	6885	62776	1,2	0,005	119,1
12	среднее stddev	2,5	452255,5	273513	1,7	0,12	312,3
		2,4	459286,3	280637	1,6	0,118	317,4
		2,4	454071,4	253811	1,8	0,121	320,4
12	среднее stddev	2,4	455204	269320	1,7	0,120	316,7
		0,1	3650	13896	0,1	0,002	4,1
		2,9	389071,4	224975	1,7	0,126	759,8
13	среднее stddev	2,8	407174,1	240628	1,7	0,127	769,9
		2,7	402496,9	244037	1,6	0,125	777,9
		2,8	399581	236547	1,7	0,126	769,2
13	среднее stddev	0,1	9397	10165	0,1	0,001	9,1

40

45

50

Пример		Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат.*ч)
14		2,6	569861,2	306875	1,9	0,03	66,6
14		2	604007,1	297091	2	0,028	62,2
14	среднее stddev	1,6	603578	372672	1,6	0,03	66,7
		2,1	592482	325546	1,8	0,029	65,2
		0,5	19591	41104	0,2	0,001	2,6
15		2,7	498835,6	295027	1,7	0,051	113,3
15		2,4	517815,5	310117	1,7	0,049	108,9
15	среднее stddev	2,8	493251,1	251626	2	0,048	106,6
		2,6	503301	285590	1,8	0,049	109,6
		0,2	12877	30366	0,2	0,002	3,4
16	среднее stddev	2,6	449126,6	266821	1,7	0,059	131,1
16		2,8	450262,2	262548	1,7	0,058	128,9

16		2,6	461867,4	278393	1,7	0,051	113,3
		2,7	453752	269254	1,7	0,056	124,4
		0,1	7051	8198	0,0	0,004	9,7

ПРИМЕР 17

В 100-миллилитровой колбе 10,0 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 40,0 г диоксида кремния (Davison 948, 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 4,0 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Далее диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом. 36,0 г этого носителя объединяли с 2,7 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 18

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триизобутилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 300°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 19

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триэтилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 5-фториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре.

Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 20

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триизобутилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 21

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триизобутилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 22

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триизобутилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 300°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид

кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 23

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В этот раствор добавляли 1,00 г обработанного ТЭАл диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 600°C). Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

Процессы полимеризации

Процессы полимеризации осуществляли с использованием каталитических систем, приготовленных в примерах с 17 по 23, с применением такого же способа, как представленный выше в примерах с 1 по 16.

Соответствующие данные о полимерах, полученных с использованием каталитических систем сравнительного примера 1 и примеров с 17 по 23, сведены в таблицу 2.

ТАБЛИЦА 2 Данные полимеризации при использовании каталитических систем примеров 1 и с 17 по 23							
Катализатор	Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат. *ч)	
Сравн.1	1	3,1	424377,6	254601	1,7	0,133	649,5
Сравн.1	2	3,2	430953,9	263320	1,6	0,123	656,0
Сравн.1	3	3	420634,5	272312	1,5	0,131	620,1
	среднее stddev	3,1	425322	263411	2	0	642
		0,1	5224	8856	0	0	19

Катализатор	Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат. *ч)	
17	4	3,4	393658,9	224344	1,8	0,129	1249,7
17	5	3,5	402083	239361	1,7	0,137	1304,1
17	6	3,3	405971,2	238928	1,7	0,136	1286,1
	среднее	3,4	400571	234211	2	0	1280
	stddev	0,1	6294	8548	0	0	28
18	1	3,2	476505,8	283278	1,7	0,11	577,2
18	2	3,2	465474,7	282325	1,6	0,115	523,8
18	3	3,2	460351,6	276281	1,7	0,128	484,8
	среднее	3,2	467444	280628	2	0	529
	stddev	0,9	8255	3795	0	0	46
19	4	3	478902,2	267006	1,8	0,127	696,0
19	5	2,9	488375,1	301026	1,6	0,118	714,8
19	6	2,8	483302,6	294444	1,6	0,104	661,6
	среднее	2,9	483527	287492	2	0	691
	stddev	0,1	4740	18044	0	0	27
20	1	3,2	431988,3	263019	1,6	0,129	754,1
20	2	3,2	445204,4	257303	1,7	0,122	680,6
20	3	3,3	425137,3	262249	1,6	0,131	740,1
	среднее	3,2	434110	260857	2	0	725
	stddev	0,1	10200	3102	0	0	39
21	4	3,1	427548,3	246446	1,7	0,127	1020,2
21	5	3,2	441603,3	274261	1,6	0,122	962,1
21	6	3,2	436116,1	261730	1,7	0,121	898,7
	среднее	3,2	435089	260812	2	0	960
	stddev	0,1	7084	13930	0	0	61
22	1	3,1	445283,3	256377	1,7	0,123	388,9

22	2	3,2	446511,3	258059	1,7	0,126	459,0
22	3	3,2	429995,3	255286	1,7	0,126	455,0
	среднее stddev	3,2	440597	256574	2	0	434
		0,1	9202	1397	0	0	39
23	4	3,4	406183,4	227330	1,8	0,12	381,1
23	5	3,2	431091,8	222797	1,9	0,012	184,8
23	6	3,3	418638	225063	2	0,113	312,0
	среднее stddev	0,1	17613	3206	0	0	293
						0	100

ПРИМЕР 24

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триэтилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг 5-фториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (в толуоле) $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 25

В 100-миллилитровой колбе 0,25 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, высушенный под вакуумом при 100°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,1 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 26

В 100-миллилитровой колбе 0,35 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,1 г 5-фториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми

порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 27

В 100-миллилитровой колбе 0,25 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, высушенный под вакуумом при 100°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,1 г индола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 28

В 100-миллилитровой колбе 0,35 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948). Образовавшуюся суспензию выдерживали при 140°C в течение трех часов. Диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,1 г 5-фториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 29

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 250 мг триэтилалюминия растворяли в 30 мл толуола. В этот раствор добавляли 1,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл) и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 200 мг 5-фториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 30

В 100-миллилитровой колбе 10,0 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 40,0 г диоксида кремния (Davison 948, 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 4,0 г 4,5,6,7-тетрафториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Далее диоксид кремния

отфильтровывали, промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом. 36,0 г этого носителя объединяли с 2,7 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор

отфильтровывали, промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 31

В 100-миллилитровой колбе 10,0 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 40,0 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 4,0 г 5-фториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии становилась желтой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом. 36,0 г этого носителя объединяли с 2,6 г раствора (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 100-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 32

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 150 мг индола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили 1,00 г высушенного диоксида кремния (146A) и суспендировали. Изменения окраски не наблюдали. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 140°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого периода изменения окраски не наблюдали. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (в толуоле) (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 33

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 150 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили 1,00 г высушенного диоксида кремния (146A) и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 100°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии слегка темнела до желто-оранжевой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (в толуоле) (1,3-Me,BuCp)₂ZrMe₂ концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 34

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 150 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили 1,00 г высушенного диоксида кремния (146A) и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 120°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии слегка темнела до оранжево-желтой. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой

круглодонной колбе 100 мг раствора (в толуоле) $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

5 ПРИМЕР 35

В 100-миллилитровой колбе 0,25 г триэтилалюминия в толуоле объединяли с 1,0 г диоксида кремния (Davison 948, высушенный под вакуумом при 100°C). Образовавшейся суспензии давали постоять в течение ночи. Полученный диоксид кремния отфильтровывали и промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола. К диоксиду кремния добавляли 0,1 г 5-фториндола, суспендировали в о-ксилоле и выдерживали при 140°C в течение трех часов. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела до оранжевой и, наконец, становилась темно-оранжево-коричневой. Затем диоксид кремния отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и в дальнейшем объединяли с 0,09 г раствора $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле концентрацией 20 мас.%. Нанесенному на носитель катализатору давали постоять при комнатной температуре в течение 1 ч. Катализатор отфильтровывали, промывали несколькими 10-миллилитровыми порциями толуола и сушили под вакуумом.

ПРИМЕР 36

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 1,00 г триэтилалюминия растворяли в 60 мл толуола. В этот раствор добавляли 5,00 г диоксида кремния (Davison 948, кальцинированный при 200°C). Этой суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту, промывали толуолом (3 порции по 10 мл), тщательно сушили под вакуумом и присваивали обозначение 146А. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 150 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили 1,00 г высушенного диоксида кремния (146А) и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу на три часа помещали на масляную баню при 85°C и каждые полчаса перемешивали. В течение этого трехчасового периода окраска суспензии темнела очень слабо. Колбу с масляной бани удаляли и давали остыть до комнатной температуры. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (в толуоле) $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре.

ПРИМЕР 37

В 100-миллилитровой круглодонной колбе 150 мг 4,5,6,7-тетрафториндола растворяли в 30 мл о-ксилола. В эту колбу переносили 1,00 г высушенного диоксида кремния (146А) и суспендировали. Сразу же наблюдали заметное изменение окраски с не совсем белой диоксида кремния до желтого оттенка суспензии. Колбу оставляли стоять при комнатной температуре в течение трех дней. Окраска суспензии оставалась светлой. Далее суспензию фильтровали, промывали толуолом и частично сушили под вакуумом. В высушенной 100-миллилитровой круглодонной колбе 100 мг раствора (в толуоле) $(1,3\text{-Me,BuCp})_2\text{ZrMe}_2$ концентрацией 20 мас.% растворяли в 30 мл толуола. В эту колбу переносили частично высушенный диоксид кремния и суспензии давали постоять в течение ночи при комнатной температуре. Суспензию фильтровали через фритту и тщательно сушили под вакуумом.

Процессы полимеризации

Процессы полимеризации осуществляли с использованием каталитических систем, приготовленных в примерах с 24 по 37, с применением такого же способа, как представленный выше в примерах с 1 по 16.

Соответствующие данные о полимерах, полученных с использованием каталитических систем сравнительного примера 1 и примеров с 24 по 37, сведены в таблицу 3.

ТАБЛИЦА 3 Данные полимеризации при использовании каталитических систем примеров 1 и с 24 по 37							
Катализатор		Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат.*ч)
Сравн.1	1	2,8	380220,2	219893	1,7	0,13	475,1
Сравн.1	2	2,8	376394,7	220195	1,7	0,13	608,4
Сравн.1	3	2,8	388153,5	225242	1,7	0,13	579,9
	среднее	2,8	381589	221777	2	0	554
	stddev	0,0	5998	3005	0	0	70

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Катализатор	Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат. *ч)	
24	4	2,7	434129,6	254931	1,7	0,095	295,7
24	5	2,6	437231,6	246525	1,8	0,118	428,4
24	6	2,9	432701	261855	1,7	0,124	606,4
	среднее	2,7	434687	254437	2	0	443
	stddev	0,2	2316	7677	0	0	156
25	1	3,1	358356,7	199537	1,8	0,141	1480,9
25	2	3,3	347803,9	195597	1,8	0,138	1274,5
25	3	3,2	353588,5	197912	1,8	0,139	1368,8
	среднее	3,2	353250	197682	2	0	1375
	stddev	0,1	5285	1980	0	0	103
26	1	2,9	410401,7	233119	1,8	0,113	589,4
26	2	2,9	425087,1	258169	1,6	0,129	748,5
26	3	2,9	404252,5	226393	1,8	0,128	707,2
	среднее	2,9	413247	239227	2	0	0682
	stddev	0,0	10705	16746	0	0	83
27	1	3	419632,8	249435	1,7	0,11	432,1
	2	2,8	442742	268179	1,7	0,058	344,9
	3	2,9	446808,5	261866	1,7	0,124	336,5
	среднее	2,9	436394	259827	2	0	371
	stddev	0,1	14658	9537	0	0	53
28	1	3	390819,8	231964	1,7	0,123	855,2
28	2	3	409805	237484	1,7	0,132	931,7
28	3	2,8	343700	200670	1,7	0,12	1021,8
	среднее	2,9	381442	223373	2	0	936
	stddev	0,1	34036	19854	0	0	83
29	1	3	443182	253052	1,8	0,125	557,4
29	2	2,8	439174,3	252634	1,7	0,119	614,0
29	3	2,9	449515	266835	1,7	0,127	611,2
	среднее	2,9	443957	257507	2	0	594
	stddev	0,1	5214	8081	0	0	32
30	1	3,1	378248,8	225857	1,7	0,123	767,6
30	2	3,3	382525,6	224916	1,7	0,132	1066,7
30	3	3,2	376774,8	227907	1,7	0,128	998,9
	среднее	3,2	379183	226227	2	0	944
	stddev	0,1	2987	1529	0	0	157
31	1	2,9	402834,2	238283	1,7	0,121	826,2
31	2	2,8	418415,6	241266	1,7	0,125	815,3
31	3	2,9	404376	226705	1,8	0,12	794,7
	среднее	2,9	408542	235418	2	0	812
	stddev	0,1	8586	7691	0	0	16
32	1	2,6	492528,8	289158	1,7	0.063	140,0
32	2	2,8	541200,6	317437	1,7	0,065	144,4
32	3	2,7	537768	315793	1,7	0,067	148,9

Катализатор	Введение сомономера	Средняя Mw	Средняя Mn	Средняя ПДИ	Выход, г	Активность (г пол./г кат.*ч)	
	среднее	2,7	523832	307463	2	0	144
	stddev	0,1	27164	15874	0	о	4
33	1	3,4	362652,7	207934	1,7	0,137	1461,1
33	2	3,3	360424,4	202956	1,8	0,137	1453,0
33	3	3,1	365856,1	211387	1,7	0,141	1710,9
	среднее	3,3	362978	207426	2	0	1542

	stddev	0,2	2730	4238	0	0	147
34	1	3,5	358544,4	207545	1,7	0,141	1446,3
34	2	3,4	347409,8	197193	1,8	0,14	1480,3
34	3	3,5	353951,7	200281	1,8	0,142	1457,9
	среднее	3,5	353302	201673	2	0	1462
	stddev	0,1	5596	5314	0	0	17
35	1	3,6	388779,6	211955	1,8	0,129	846,4
35	2	3,3	406451,5	254636	1,6	0,12	841,2
35	3	3	399957,7	225841	1,8	0,129	821,5
	среднее	3,3	398396	230811	2	0	836
	stddev	0,3	8939	21770	0	0	13
36	1	3,6	376244,7	221747	1,7	0,135	1014,6
36	2	3,4	373889,1	211149	1,8	0,133	989,0
36	3	3,3	376539,5	216765	1,7	0,133	916,1
	среднее	3,4	375558	216554	2	0	973
	stddev	0,2	1453	5302	0	0	51
37	1	3,2	362077,3	205626	1,8	0,13	964,1
37	2	3,2	370946,3	213202	1,7	0,133	1180,4
37	3	3,2	372298,1	216401	1,7	0,134	1202,5
	среднее	3,2	368441	211743	2	0	1116
	stddev	0,0	5552	5534	0	0	132

Формула изобретения

1. Каталитическая система, включающая металлоценовый катализатор полимеризации и активатор, где активатор включает гетероциклическое соединение, где гетероциклическое соединение выбрано из группы, состоящей из пирролов, имидазолов, пиразолов, пирролинов, пирролидинов, пуринов, карбазолов, индолов, фенилиндолов, 2,5-диметилпирролов, 3-пентафторфенилпиррола, 4,5,6,7-тетрафториндола, 3,4-дифторпирролов и их сочетания, в комбинации с алюминийсодержащим соединением, где алюминийсодержащее соединение представляет собой алюмоксан или соединение алкилалюминия, представленное формулой AlR_3 , где каждый R независимо обозначает замещенную или незамещенную алкильную группу.

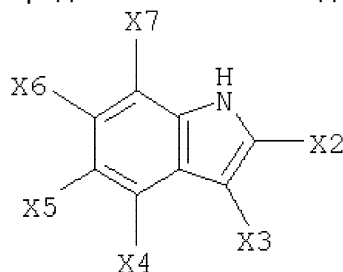
2. Каталитическая система по п.1, дополнительно включающая материал носителя.

3. Каталитическая система по п.1, в которой гетероциклическое соединение замещают одной или несколькими замещающими группами, выбранными из группы, включающей атом галогена и содержащую атом галогена группу.

4. Каталитическая система по п.3, в которой атом галогена или содержащая атом галогена группа включает атом хлора, фтора или брома.

5. Каталитическая система по п.2, в которой материал носителя обрабатывают алюмоксаном или алюминийалкильным соединением, вследствие чего носитель обладает связанными с ним алюминийалкильными группами.

6. Каталитическая система по п.1, в которой гетероциклическое соединение представляет собой индол, отвечающий формуле



в которой каждый с X2 по X7 независимо имеет значения, выбранные из группы, включающей атомы водорода и галогена, алкильную группу, галоидированную или частично галоидированную алкильную группу, арильную группу, галоидированную или частично галоидированную арильную группу, алкоксидную группу, галоидированную или

частично галоидированную алкоксидную группу, арилоксидную группу, галоидированную или частично галоидированную арилоксидную группу, арилзамещенную алкильную группу и галоидированную или частично галоидированную арилзамещенную алкильную группу.

7. Каталитическая система по п.6, в которой галоидированная или частично галоидированная группа включает атом хлора, атом брома или атом фтора.

8. Каталитическая система по п.1, в которой активатор представлен одной из следующих формул:

(a) $(R'_x M(JY)_y)_n$, или

(б) $[((JY)_y R'_x)_n M-O-M((R'_x(JY)_y)_n)]_m$, или

10 (в) $(OMR'_x(JY)_y)_n$,

в которой М обозначает атом элемента группы 13; (JY) обозначает замещенную или незамещенную гетероциклическую группу, присоединенную к М, в которой

Y обозначает гетероциклическую группу в целом, а J обозначает по меньшей мере один гетероатом, содержащийся в группе Y;

15 n обозначает 1 или 2 в формуле (a), n обозначает 2 в формуле

(б) и n обозначает число от 1 до 1000 в формуле (в); m обозначает число от 1 до 10;

x+y в сумме равны валентности М в формуле (a), x+y в сумме равны валентности М-1 в формуле (б) и сумма x+y равна валентности М-2 в формуле (в);

каждый R' независимо обозначает замещающую группу, связанную с М.

20 9. Каталитическая система по п.8, в которой J связан с М и в которой группа (JY) не пергалоидирована.

10. Каталитическая система по п.8, в которой М обозначает Al или B, а

(JY) обозначает замещенную или незамещенную индолильную группу, где заместители выбирают из атомов водорода и галогена, алкильной группы, галоидированной или частично галоидированной алкильной группы, арильной группы, галоидированной или частично галоидированной арильной группы, арилзамещенной алкильной группы, галоидированной или частично галоидированной арилзамещенной алкильной группы.

11. Каталитическая система по п.10, в которой R' связан с материалом носителя.

30 12. Каталитическая система по п.11, в которой материал носителя представляет собой диоксид кремния.

13. Способ полимеризации, включающий контактирование каталитической системы по одному из предыдущих пунктов с олефином.

14. Способ по п.13, где этот способ представляет собой газофазный или суспензионный способ.

35 15. Полимер, полученный с использованием каталитической системы по одному из пп.1-12.

16. Полимер по п.15, где этот полимер представляет собой полимер на этиленовой основе.

40 17. Каталитическая система по одному из пп.1-12, где эту каталитическую систему готовят совмещением гетероциклического соединения с алюмооксидом или алюминийалкильным соединением и материалом носителя, вследствие чего материал носителя содержит связанные с ним алюминийалкильные группы.

45

50