



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008106907/04, 13.07.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.07.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.07.2005 DE 102005035477.7
22.08.2005 US 60/710,294

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2009 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 20.05.2011 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 9609328 A1, 28.03.1998. US 6828395 B1,
07.12.2004. WO 02/090398 A2, 14.11.2002. WO
02/090393 A1, 14.11.2002. WO 00/55216 A1,
21.09.2000. US 2004/044154 A1, 03.04.2004. WO
97/42516 A1, 13.11.1997. RU 2142466 C1,
10.12.1999.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 26.02.2008(86) Заявка РСТ:
EP 2006/006857 (13.07.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/012406 (01.02.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МИХАН Шахрам (DE),
КАРЕР Райнер (DE),
ШМИТЦ Харальд (DE),
ЛИЛГЕ Дитер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ РАЗНЫХ АКТИВНЫХ
ЦЕНТРОВ ГИБРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способам полимеризации олефинов в присутствии гибридных катализаторов, а также к способам регулирования относительной активности активных центров таких гибридных катализаторов. Описан способ получения олефиновых полимеров,

включающий полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина в присутствии каталитической системы с получением полимера, содержащего по меньшей мере высокомолекулярный полимерный компонент и низкомолекулярный полимерный компонент, в присутствии воды в количестве 2-100 мол. частей на млн. или диоксида углерода в

количестве 2-100 мол. частей на млн. в каждом случае в расчете на всю реакционную смесь, причем каталитическая система включает по меньшей мере два разных компонента катализатора и по меньшей мере один компонент катализатора представляет собой комплекс переходного металла, выбранного из Fe, Co, Ni, Pd и Pt, и по меньшей мере один лиганд общей формулы (IVe): где атомы E^{1D} каждый означает азот, атомы E^{2D} каждый означает углерод, R^{19D} и R^{25D} каждый независимо один от другого представляет собой арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{19D} и R^{25D} могут быть также замещены галогенами или группой, содержащей O, R^{20D} - R^{24D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-NR^{26D}_2$, $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{20D} - R^{25D} могут быть также замещены галогенами, и/или два геминальных или вицинальных радикала R^{20D} - R^{25D} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, радикалы R^{26D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{20} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, и два радикала R^{26D} могут также соединяться с образованием пяти- или

шестичленного цикла, и равен 1, индексы v каждый равен 1, при том, что связь между углеродом, который связан с одним радикалом, и соседним элементом E^{1D} является двойной. Также описан способ регулирования соотношения высокомолекулярного полимерного компонента и низкомолекулярного полимерного компонента в указанном выше способе, который включает полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина при температуре 50-130°C и давлении 0,1-150 МПа в присутствии каталитической системы, включающей по меньшей мере два разных компонента катализатора, в котором используют диоксид углерода в количестве 2-100 мол. частей на млн. для уменьшения доли высокомолекулярного полимерного компонента или воду в количестве 2-100 мол. частей на млн. для уменьшения доли низкомолекулярного полимерного компонента, причем количества в мол. частей на млн. рассчитаны в каждом случае на всю реакционную смесь. Описано применение диоксида углерода в указанном выше способе для понижения соотношения высокомолекулярного компонента и низкомолекулярного компонента в олефиновом полимере в ходе полимеризации, также описано применение воды в указанном выше способе для увеличения соотношения высокомолекулярного компонента и низкомолекулярного компонента в олефиновом полимере в ходе полимеризации. Технический результат - регулирование соотношения полимерных компонентов, образующихся на активных центрах компонентов катализатора. 5 н. и 12 з.п.ф-лы, 2 табл., 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01)*C08F 210/16* (2006.01)*C08F 4/6592* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008106907/04, 13.07.2006**(24) Effective date for property rights:
13.07.2006

Priority:

(30) Priority:

26.07.2005 DE 102005035477.7**22.08.2005 US 60/710,294**(43) Application published: **10.09.2009 Bull. 25**(45) Date of publication: **20.05.2011 Bull. 14**(85) Commencement of national phase: **26.02.2008**

(86) PCT application:

EP 2006/006857 (13.07.2006)

(87) PCT publication:

WO 2007/012406 (01.02.2007)

Mail address:

129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

MIKhAN Shakhram (DE),**KARER Rajner (DE),****ShMITTs Kharal'd (DE),****LILGE Diter (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**(54) METHOD OF REGULATING RELATIVE ACTIVITY OF VARIOUS ACTIVE CENTRES OF HYBRID CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to methods of polymerising olefins in the presence of hybrid catalysts, as well as methods of regulating relative activity of active centres of such hybrid catalysts. Described is a method of producing olefin polymers, involving polymerisation of at least one α -olefin in the presence of a catalyst system to obtain a polymer containing at least a high molecular weight polymer component and a low molecular weight polymer component, in the presence of water in amount of 2-100 pts. mol per mln or carbon dioxide in amount of 2-100 pts. mol per mln, in each case in terms of the entire reaction mixture, where the catalyst system includes at least two different catalyst components and at least one catalyst

component which is a transition metal complex selected from Fe, Co, Ni, Pd and Pt, and at least one ligand of general formula (IVE): where each E^{1D} atom denotes nitrogen, each E^{2D} atom denotes carbon, R^{19D} and R^{25D} each independently denotes arylalkyl with 1-10 carbon atoms in the alkyl radical and 6-20 carbon atoms in the aryl radical, where organic radicals R^{19D} and R^{25D} may also be substituted with halogens or a group containing O, R^{20D} - R^{24D} each independently denotes hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, 5-7-member cycloalkyl or cycloalkenyl, C_2 - C_{22} -alkenyl, C_6 - C_{40} -aryl, arylalkyl with 1-10 carbon atoms in the alkyl radical and 6-20 carbon atoms in the aryl radical, - NR^{26D}_2 - SiR^{26D}_3 , where organic radicals R^{20D} - R^{25D} may also be substituted with halogens and/or

two geminal or vinyl radicals, $R^{20D}-R^{25D}$ may also bond to form a 5-, 6- or 7-member ring, radicals R^{26D} each independently denotes hydrogen, C_1-C_{20} -alkyl, a 5-7-member cycloalkyl or cycloalkenyl, C_2-C_{20} -alkenyl, C_6-C_{40} -aryl or arylalkyl with 1-10 carbon atoms in the alkyl radical and 6-20 carbon atoms in the aryl radical, and two R^{26D} radicals may also bond to form a 5- or 6-member ring, u equals 1, each index v equals 1, where the bond between the carbon, which is bonded with one radical, and the neighbouring element E^{1D} is a double bond. The invention also describes a method of regulating the ratio of the high molecular weight polymer component to the low molecular weight polymer component in the said method, which involves polymerisation of at least one α -olefin at temperature 50-130°C and pressure 0.1-150 MPa in the presence of a catalyst system which includes at least two different catalyst components, in which

carbon dioxide is used in amount of 2-100 pts. mol per mln, in order to reduce the amount of the high molecular weight polymer component or water in amount of 2-100 pts. mol per million in order to reduce the amount the low molecular weight polymer component, where the amount in pts. mol per mln is calculated based on the entire reaction mixture in each case. The invention describes use of carbon dioxide in the said method in order to reduce the ratio of the high molecular weight component to the low molecular weight component in the olefin polymer during polymerisation. The invention also describes use of water in the said method in order to increase the ratio of the high molecular weight component to the low molecular weight component in the olefin polymer during polymerisation.

EFFECT: regulation of the ratio of polymer components formed on active centres of catalyst components.

17 cl, 2 tbl, 7 ex

RU 2 4 1 8 8 0 8 C 2

RU 2 4 1 8 8 0 8 C 2

Настоящее изобретение относится к способам полимеризации олефинов в присутствии гибридных катализаторов, а также к способам регулирования относительной активности активных центров таких гибридных катализаторов.

Постепенно все яснее становится тот факт, что для получения полиолефинов с наилучшим набором свойств необходимо строго регулировать молекулярный состав полиолефинов. Значительным шагом вперед в этом направлении была разработка одноцентровых катализаторов, в которых присутствует только один тип каталитически активных центров. Полимеры, полученные с использованием таких катализаторов, характеризуются сравнительно однородным молекулярно-массовым распределением полимерных цепей, распределением сомономеров и там, где это необходимо, стереорегулярностью. Однако весьма однородные полимеры не пригодны для многих областей применения.

Одним из возможных способов получения мономеров с относительно широким распределением для заданных целей является смешение друг с другом разных, полученных раздельно однородных полимеров. Другой возможный способ, который часто используют в промышленном масштабе для полиолефинов, заключается в получении полимеров способом многостадийной полимеризации (каскадным), причем полимеризацию проводят в разных условиях на разных стадиях. При этом также можно получать полимеры с относительно широким распределением в соответствии с поставленными целями.

Однако по экономическим причинам, а также с точки зрения большей доступности таких реакторов, были предприняты попытки получить полимеры с более широким распределением даже непрерывными способами в одном реакторе. Для достижения этой цели на предыдущем уровне техники часто использовали смеси катализаторов или катализаторы с различными активными центрами, известные как гибридные катализаторы. Гибридные катализаторы могут быть такими катализаторами, которые содержат активные центры разных классов катализаторов. Так, например, в WO 98/02247 и WO 01/48029 описаны гибридные катализаторы, содержащие циглеровский компонент и металлоценовый компонент. Для целей настоящей патентной заявки выражение Циглеровский катализатор также включает катализаторы, называемые в литературе катализаторами Циглера-Натта. Документ WO 00/35970 относится к способам получения полиолефинов в присутствии катализаторов, содержащих металлоценовые центры и хромоксидные центры. В патенте WO 99/46302 раскрыты катализаторы полимеризации олефинов, содержащие азотсодержащие комплексы переходных металлов, и другие катализаторы, например Циглеровские, содержащие оксид хрома или металлоцен. Однако гибридные катализаторы могут также содержать различные количества активных центров одного и того же типа. Так, например, в WO 99/60032 описаны гибридные катализаторы, которые содержат два разных металлоцена и с помощью которых можно получать полиолефины с улучшенными свойствами. Такие известные гибридные катализаторы обычно содержат по меньшей мере один компонент, образовавшийся из координационного соединения переходного металла.

Однако непрерывная полимеризация олефинов в присутствии гибридных катализаторов в одном реакторе связана с той проблемой, что свойства полученных полимеров зависят не только от условий полимеризации, но в значительной степени и от соотношения активных центров. Флуктуации в составе разных партий гибридных катализаторов могут привести к разным соотношениям полимерных компонентов, образующихся на индивидуальных компонентах катализатора. Старение

катализаторов, в частности если один из компонентов более чувствителен, чем другие, также может привести к разным продуктам, даже если использована одна и та же партия катализатора. Флуктуации в условиях полимеризации могут также по-разному влиять на активность компонентов катализатора, так что в результате получают
5 разные соотношения полимерных компонентов, образующихся на индивидуальных компонентах катализатора. Поэтому остается настоятельная необходимость, в частности в случае гибридных катализаторов, в разработке способов регулирования состава образующихся полимеров.

Для решения этой проблемы применяли разные подходы. Так, в WO 00/50466 и WO 02/24768 описаны способы полимеризации в присутствии гибридных катализаторов, в каждом из которых в реактор вводили два разных гибридных катализатора, содержащих одни и те же компоненты катализатора, но в разных соотношениях. Тогда соотношение образующихся полимерных компонентов можно регулировать,
15 изменяя соотношение между двумя гибридными катализаторами. Однако для достижения этого необходимо установить две разные измерительные системы на одном реакторе и регулировать их одну относительно другой, а также получать и вводить два разных гетерогенных катализатора для каждого типа получаемых
20 полимеров.

Другой подход описан в WO 02/090398, в котором используют гибридный катализатор и вспомогательный компонент, выбранный из группы, состоящей из фосфинов, фосфитов, ацетиленов, диенов, тиофенов и алюминийалкилов, для воздействия, во-первых, на мольные массы высокомолекулярного и
25 низкомолекулярного полимерных компонентов, образовавшихся на индивидуальных активных центрах, относительно друг друга и, во-вторых, на соотношение полимерных компонентов относительно друг друга. Однако повлиять на соотношение полимерных компонентов между собой удастся только при
30 одновременном изменении мольной массы компонентов. Это является недостатком, т.к. высокомолекулярный компонент или низкомолекулярный компонент изменяются нежелательным образом, и поэтому редко дает предсказуемые результаты.

Необходимо также отметить, что диоксид углерода, как описано в WO 02/090398, оказывает только слабое влияние на соотношение высокомолекулярного и
35 низкомолекулярного компонентов и поэтому кажется непригодным.

В случае катализаторов на основе только одного металлоценового комплекса известно, что на свойства полимеров, образующихся при полимеризации олефинов, может повлиять введение добавок. Добавки, которые можно назвать, представляют
40 собой, в частности, реагенты передачи цепи, которые вообще используют для регулирования средней мольной массы образующихся полимерных цепей. Кроме водорода как наиболее распространенного регулятора мольной массы для регулирования мольной массы можно использовать соединения диалкилцинка, как описано в EP-A 435250 и EP-A 1 092730, или различные силаны, как описано в EP-A
45 1092730, WO 98/56835 и WO 03/104290. Применение диоксида углерода и воды для увеличения или уменьшения мольной массы описано в WO 95/13305 в связи с применением металлоценовых катализаторов.

По этой причине сохраняется необходимость поиска простых способов регулирования соотношения полимерных компонентов, образующихся на разных
50 активных центрах при непрерывной полимеризации олефинов в присутствии гибридных катализаторов, в частности в одном реакторе и по возможности при минимальном влиянии также на свойства образующихся полимерных цепей.

Соответственно задачей настоящего изобретения является преодоление указанных выше недостатков предшествующего уровня техники и разработка способа регулирования соотношения полимерных компонентов, образующихся на разных активных центрах компонентов катализатора, с помощью подходящих модифицирующих добавок к гибридным катализаторам без заметного изменения свойств образующихся фракций или активности других компонентов катализатора, и таким образом компенсация флуктуаций в состоянии полимеров и составе гибридных катализаторов, целенаправленно используемых для получения продуктов постоянного качества.

Соответственно настоящее изобретение предлагает способ получения олефиновых полимеров, который включает полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина в присутствии гибридного катализатора с образованием полимера, содержащего по меньшей мере высокомолекулярный компонент полимера и низкомолекулярный компонент полимера, в присутствии воды в количестве примерно 2-100 мол. частей на млн. и/или диоксида углерода в количестве 2-100 мол. частей на млн. в каждом случае в расчете на всю реакционную смесь. Воду и/или диоксид углерода добавляют для изменения соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов полимера.

Введение воды и диоксида углерода в полимеризацию олефинов в присутствии гибридных катализаторов в отличие от катализаторов, состоящих только из одного компонента, дает возможность регулировать активность индивидуальных компонентов в соответствии с целевыми установками без заметного влияния на молярные массы или молекулярно-массовое распределение индивидуальных компонентов.

Настоящее изобретение предлагает также способ полимеризации олефинов в присутствии гибридных катализаторов, содержащих по меньшей мере два разных компонента, из которых по меньшей мере один представляет собой координационное соединение переходного металла, и полимеризацию проводят в присутствии воды в количестве 2-100 мол. частей на млн. и/или в присутствии диоксида углерода в количестве 2-100 мол. частей на млн. в каждом случае в расчете на всю реакционную смесь.

Настоящее изобретение также предлагает способ регулирования соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов в олефиновом полимере, который включает полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина при температурах 50-130°C и давлениях 0,1-150 МПа в присутствии гибридного катализатора, в котором используют диоксид углерода в количестве 2-100 мол. частей на млн. для уменьшения доли высокомолекулярного компонента и/или воду в количестве 2-100 мол. частей на млн. для уменьшения доли низкомолекулярного компонента, причем количества, выраженные в мол. частей на млн., рассчитаны в каждом случае на всю реакционную смесь.

Можно подчеркнуть, что в полимерном продукте кроме высокомолекулярного компонента и низкомолекулярного компонента могут присутствовать другие полимерные компоненты. Критический аспект заключается просто в том, что соотношение по меньшей мере двух компонентов относительно друг друга можно контролировать или регулировать. Предпочтительно, чтобы полимер содержал два, три или четыре, особенно предпочтительно два или три полимерных компонента.

Предпочтительно, чтобы контроль был также частью процедуры регулирования. Поэтому настоящее изобретение предлагает также способ регулирования

соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов в олефиновом полимере с помощью указанного выше способа контроля, который включает стадии

определение соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов в полимерном продукте,

расчет количества диоксида углерода, необходимого для достижения нужного соотношения, когда определенное соотношение оказывается выше нужного соотношения, или расчет количества воды, необходимого для достижения нужного значения, когда определенное соотношение меньше нужного соотношения, и введение рассчитанного количества воды или диоксида углерода в реакционную смесь.

Для определения соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов полимера особенно подходит быстрое определение методом ЯМР, как описано в международной патентной заявке РСТ/EP05/052683.

Здесь состав полимерной смеси в реакторе полимеризации предпочтительно определять путем следующих стадий:

(а) запись по меньшей мере одной кривой релаксации в спектре ЯМР ^1H полимерной смеси и

(b) расчет соотношений компонентов полимеров путем сравнения записанной кривой релаксации с кривой релаксации индивидуальных полимерных компонентов.

Контроль или регулирование модифицирующих добавок можно также осуществлять в комбинации с регулированием одного или более компонентов катализатора, введенного в реактор.

Особенно селективный способ определения активности компонентов катализатора согласно данному изобретению в сочетании с быстрым определением состава полимера методом ЯМР дает возможность особенно простого, быстрого и надежного регулирования состава полимера.

Наконец, настоящее изобретение предлагает использовать диоксид углерода для уменьшения соотношения высокомолекулярного компонента и низкомолекулярного компонента в олефиновом полимере в ходе полимеризации по меньшей мере одного α -олефина в присутствии гибридного катализатора, содержащего компонент катализатора на основе железа или кобальта и компонент катализатора, содержащий циклопентадиенильный лиганд, а также использовать воду для увеличения соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов в олефиновом полимере в ходе полимеризации по меньшей мере одного α -олефина в присутствии гибридного катализатора, содержащего компонент катализатора на основе железа или кобальта и компонент катализатора, включающий циклопентадиенильный лиганд.

Согласно изобретению полимеризацию проводят в присутствии воды в количестве 2-100 мол. частей на млн. или диоксида углерода в количестве 2-100 мол. частей на млн., в каждом случае в расчете на всю реакционную смесь. Воду и диоксид углерода предпочтительно применять по отдельности, но можно и вместе. Диоксид углерода и вода, вместе или по отдельности, далее будут называться модифицирующими добавками.

Количества добавленных воды и диоксида углерода служат для изменения соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов полимера. На другие свойства полимерных компонентов, например среднюю молекулярную массу, они не оказывают влияния или влияют очень слабо. В каждом случае количество

другого полимерного компонента не изменяется или изменяется незначительно. Можно подчеркнуть, что в способе изобретения также можно использовать другие добавки и вспомогательные вещества, такие как антистатик или ловушки.

Использованные в изобретении модифицирующие добавки имеют то преимущество, что они легко доступны, дешевы, не обладают запахом и абсолютно не токсичны.

Точное количество используемых воды или диоксида углерода зависит, в частности, от чувствительности соответствующего компонента катализатора в гибридном катализаторе к модифицирующей добавке, а также от типа и количества ловушек, таких как добавленные металлы. Поэтому нужно эмпирически следовать соответствующим условиям реакции. Количество ни в коем случае не должно быть таким большим, чтобы один или более компонентов катализатора стали полностью не активными, как это делают, например, перед выключением реактора.

Воду предпочтительно использовать в количестве по меньшей мере 3 мол. частей на млн., более предпочтительно по меньшей мере 5 мол. частей на млн., более предпочтительно по меньшей мере 8 мол. частей на млн. Предпочтительно использовать воду в количестве не более 90 мол. частей на млн., более предпочтительно не более 75 мол. частей на млн., более предпочтительно не более 50 мол. частей на млн. Предпочтительный интервал концентраций составляет 3-80 мол. частей на млн., более предпочтительно 3-60 мол. частей на млн., особенно предпочтительно 5-40 мол. частей на млн.

Диоксид углерода предпочтительно использовать в количестве по меньшей мере 3 мол. частей на млн., более предпочтительно по меньшей мере 5 мол. частей на млн., более предпочтительно по меньшей мере 8 мол. частей на млн. Его предпочтительно использовать в количестве не более 90 мол. частей на млн., более предпочтительно не более 75 мол. частей на млн., более предпочтительно не более 50 мол. частей на млн. Предпочтительный интервал концентраций составляет 3-80 мол. частей на млн., более предпочтительно 3-60 мол. частей на млн., особенно предпочтительно 5-40 мол. частей на млн.

Кроме диоксида углерода и воды могут также присутствовать другие модифицирующие добавки, которые обладают разной селективностью по отношению к компонентам катализатора. Введение других модифицирующих добавок особенно полезно, когда гибридный катализатор содержит более двух компонентов.

Для целей настоящего изобретения гибридные катализаторы представляют собой каталитические системы, содержащие по меньшей мере два разных типа активных центров, образовавшихся по меньшей мере из двух химически различных исходных веществ. Разные активные центры могут быть активными центрами, полученными из разных координационных соединений переходных металлов. Однако можно также использовать активные центры, полученные из катализаторов Циглера-Натта или катализаторов на основе хрома, т.е. катализаторов фирмы Phillips.

По определению, гибридные катализаторы пригодны для получения бимодальных или полимодальных полимерных продуктов, содержащих по меньшей мере высокомолекулярный компонент полимера и низкомолекулярный компонент полимера. Полимер является бимодальным в случае, когда содержит два разных полимерных компонента, и полимер является полимодальным, когда содержит более двух разных полимерных компонентов. Логически полимерный компонент - это полимер, который был получен на активном компоненте одного конкретного типа в многокомпонентном катализаторе полимеризации.

Гибридные катализаторы, используемые в способе данного изобретения, могут

содержать смеси двух или более разных твердых катализаторов в виде твердых частиц. Однако предпочтение отдается каталитическим системам, содержащим твердые вещества, в которых на одной частице катализатора присутствуют все типы активных центров. Особенно предпочтительны многокомпонентные катализаторы,
5 иммобилизованные на подложке.

В способе данного изобретения предпочтение отдается гибридным катализаторам, в которых по меньшей мере два компонента гибридных катализаторов, образующихся из разных компонентов с переходными металлами, по-разному
10 включают сомономер в состав полимера. Это приводит к полимерным продуктам, в которых содержание сомономера высокомолекулярного компонента полимера отличается от содержания низкомолекулярного компонента полимера, т.е. компоненты катализатора по-разному включают сомономер в состав полимера. Для
15 целей настоящей патентной заявки различие в способности включать сомономер в состав полимера констатируется тогда, когда содержание сомономера в разных полимерных компонентах отличается по меньшей мере на 30%. Предпочтительно, чтобы содержание сомономера в полимерных компонентах отличалось по меньшей мере на 50%, более предпочтительно в два раза, более предпочтительно в 10 раз и
20 особенно предпочтительно в 100 раз.

В предпочтительном варианте высокомолекулярный полимерный компонент содержит больше сомономера. В одном варианте низкомолекулярный полимерный компонент содержит 0-1,5 мол.% сомономера, предпочтительно 0,08 мол.%, особенно
25 предпочтительно 0-0,3 мол.%. В другом варианте высокомолекулярный полимерный компонент содержит 0-15 мол.% сомономера, предпочтительно 0,01-10 мол.%, особенно предпочтительно 0,3-3 мол.%.

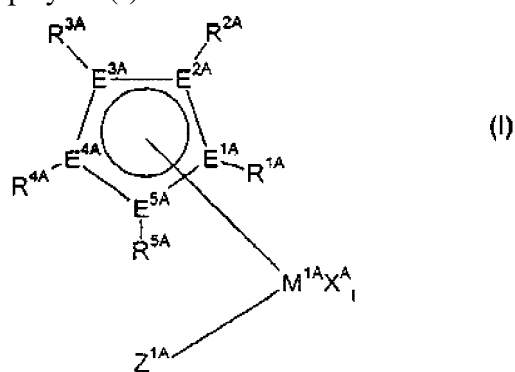
Предпочтительно, чтобы низкомолекулярный полимерный компонент имел среднюю молярную массу M_w , равную 10000-100000 г/моль, более
30 предпочтительно 20000-80000 г/моль, особенно предпочтительно 30000-70000 г/моль. Предпочтительно, когда высокомолекулярный полимерный компонент имеет среднюю молярную массу M_w , равную 100000-2000000 г/моль, более предпочтительно 150000-1000000 г/моль, особенно предпочтительно 200000-800000
35 г/моль. В зависимости от требований к продукту выбирают разные комбинации количеств высокомолекулярного и низкомолекулярного полимерных компонентов и молярных масс компонентов. Предпочтительно, чтобы соотношение высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов составляло 5-95 мас.%,
40 более предпочтительно 10-90 мас.%, особенно предпочтительно 20-80 мас.% в каждом случае в расчете на сумму высоко- и низкомолекулярного компонентов. Можно подчеркнуть, что в полимерном продукте могут присутствовать другие полимерные компоненты кроме высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов.

Для независимого регулирования молярных масс высокомолекулярного и низкомолекулярного полимерных компонентов предпочтительно, чтобы компоненты
45 катализатора по-разному взаимодействовали с такими регуляторами молярных масс, как водород.

Гибридные катализаторы, применяемые в предлагаемом способе полимеризации олефинов, содержат по меньшей мере два компонента. В качестве компонентов
50 катализатора в принципе можно использовать все соединения переходных металлов 3-12 групп Периодической Системы или лантаниды, которые содержат органические группы и обычно образуют активные катализаторы полимеризации олефинов после взаимодействия с сокатализатором и, если необходимо, с металлоорганическим

соединением. Компоненты катализатора обычно представляют собой соединения, в которых по меньшей мере один монодентатный или полидентатный лиганд связан сигма- или пи-связями с центральным атомом. Возможные лиганды включают как лиганды, содержащие циклопентадиенильные радикалы, так и лиганды, которые не содержат циклопентадиенильных радикалов. В работе Chem. Rev. 2000, Vol. 100, No. 4 описаны многие из таких соединений, которые пригодны для полимеризации олефинов. Кроме того, полиядерные циклопентадиенильные комплексы также активны в полимеризации олефинов.

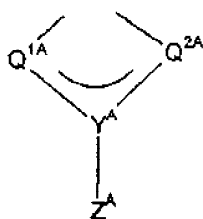
Подходящими комплексами переходных металлов являются, в частности, комплексы, содержащие по меньшей мере один лиганд циклопентадиенильного типа, и соединения, содержащие два лиганда циклопентадиенильного типа, обычно называемые металлоценовыми комплексами. Особенно пригодны комплексы общей формулы (I)



где заместители и индексы имеют следующие значения:

M^{1A} представляет собой титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден или вольфрам или элемент 3 группы Периодической Системы или лантаниды,

радикалы X^A являются одинаковыми или разными и каждый независимо друг от друга представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-OR^{6A}$ или $-NR^{6A}R^{7A}$, или два радикала X^A соединяются друг с другом и образуют, например, замещенный или незамещенный диеновый лиганд, в частности 1,3-диеновый лиганд или диарилокси-группу или образуют лиганд в виде следующей группы



где

Q^{1A} и Q^{2A} каждый представляет собой O, NR^{6A} , $CR^{6A}R^{7A}$ или S, а Q^{1A} и Q^{2A} связаны с M^{1A} ,

Y^A является C или S и

Z^A представляет собой OR^{6A} , SR^{6A} , $NR^{6A}R^{7A}$, $PR^{6A}R^{7A}$, водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном

радикале или $-\text{SiR}^{8A}_3$,

$\text{E}^{1A}-\text{E}^{5A}$ каждый представляет собой углерод или не более чем одна из групп E^{1A} . E^{5A} является фосфором или азотом, предпочтительно углеродом,

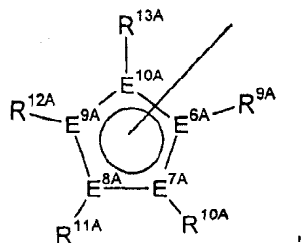
t равен 1, 2 или 3 и таким образом в зависимости от валентности M^{1A} комплекс общей формулы (I) является незаряженным,

$\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ каждый независимо друг от друга представляет собой водород, C_1-C_{22} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который может в свою очередь содержать в качестве заместителей C_1-C_{10} -алкильные группы, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, $-\text{NR}^{8A}_2$, $-\text{N}(\text{SiR}^{8A}_3)_2$, $-\text{OR}^{8A}$, $-\text{OSiR}^{8A}_3$, $-\text{SiR}^{8A}_3$, где радикалы $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ могут быть замещены галогеном и/или два радикала $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$, в частности соседние радикалы вместе со связывающими их атомами, могут соединяться с образованием преимущественно 5-, 6- или 7-членного кольца или преимущественно 5-, 6- или 7-членного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

R^{6A} и R^{7A} каждый независимо друг от друга представляет собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или $-\text{SiR}^{8A}_3$, где радикалы R^{6A} и R^{7A} могут быть также замещены галогенами, и/или два радикала R^{6A} и R^{7A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного кольца,

радикалы R^{8A} могут быть одинаковыми или разными и каждый может представлять собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C_1-C_{10} -алкокси или C_6-C_{10} -арилокси, причем радикалы R^{8A} могут быть также замещены галогенами и/или два радикала R^{8A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла,

Z^{1A} определен, как X^A , или является группой



где радикалы

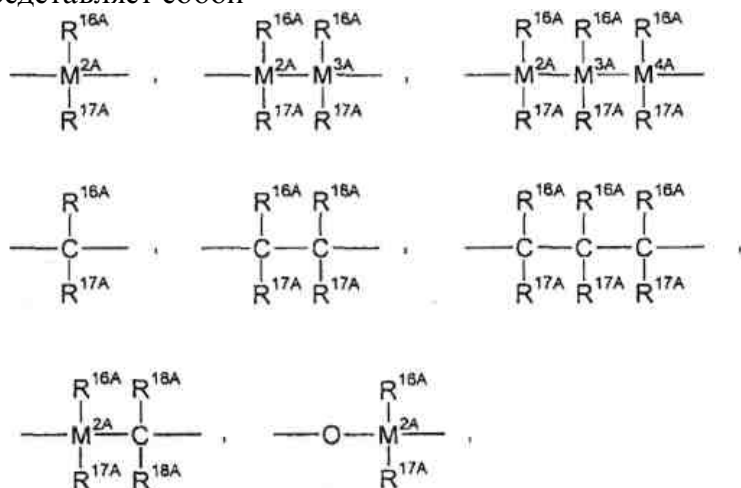
$\text{R}^{9A}-\text{R}^{13A}$ каждый независимо друг от друга представляет собой водород, C_1-C_{22} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который может в свою очередь содержать в качестве заместителей C_1-C_{10} -алкильные группы, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильном радикале и 6-21 атомами углерода в арильном радикале, $-\text{NR}^{14A}_2$, $-\text{N}(\text{SiR}^{14A}_3)_2$, $-\text{OR}^{14A}$, $-\text{OSiR}^{14A}_3$ или $-\text{SiR}^{14A}_3$, причем радикалы $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ могут также быть замещены галогеном и/или два радикала $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$, в частности соседние радикалы, вместе со связывающими их атомами могут соединяться с образованием преимущественно 5-, 6- или 7-членного цикла или преимущественно 5-, 6- или 7-членного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O или S, где

радикалы R^{14A} могут быть одинаковыми или разными и каждый может представлять собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -

алкенил, C₆-C₄₀-арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C₁-C₁₀-алкокси или C₆-C₁₀-арилокси, причем органические радикалы R^{14A} могут быть также замещены галогенами и/или два радикала R^{14A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла, и

E^{6A}-E^{10A} каждый представляет собой углерод или не более чем одна группа из E^{6A}-E^{10A} является фосфором или азотом, предпочтительно углеродом,

или радикалы R^{4A} и Z^{1A} вместе образуют группу -R¹⁵_v-A^{1A}-, в которой R^{15A} представляет собой



-BR^{16A}-, -(BNR^{16A}R^{17A})-, -AlR^{16A}-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, =N-, -NR^{16A}-, -CO-, -PR^{16A}- или -(POR^{16A})-,

где

R^{16A}-R^{21A} являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой атом водорода, атом галогена, триметилсилильную группу, C₁-C₁₀-алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C₂-C₂₂-алкенил, C₆-C₄₀-арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C₁-C₁₀-алкокси или C₆-C₁₀-арилокси, причем органические радикалы R^{16A}-R^{21A} могут также быть замещены галогенами и/или два радикала R^{16A}-R^{21A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла и

M^{2A}-M^{4A} каждый является кремнием, германием или оловом, предпочтительно кремнием,

A^{1A} представляет собой -O-, -S-, -NR^{22A}-, -PR^{22A}-, -OR^{22A}-, -NR^{22A}₂-, -PR^{2A}₂ или незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую систему, где

радикалы R^{22A} каждый независимо друг от друга представляет собой C₁-C₁₀-алкил, 5-7-членный циклоалкил, циклоалкенил, C₂-C₂₂-алкенил, C₆-C₄₀-арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или Si(R^{23A})₃, где органические радикалы R^{22A} могут также быть замещены галогенами и/или два радикала R^{22A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла,

R^{23A} представляет собой водород, C₁-C₁₀-алкил, 5-7-членный циклоалкил, циклоалкенил, C₂-C₂₂-алкенил, C₆-C₄₀-арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{23A} могут также быть замещены галогенами и/или два радикала R^{23A}

могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла,

V равен 1 или может быть равен 1 или 0, когда A^{1A} представляет собой незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую систему, или радикалы R^{4A} и R^{12A} вместе образуют группу $-R^{15A}$.

Синтез таких комплексов можно проводить известными способами, отдавая предпочтение взаимодействию соответствующим образом замещенных циклических углеводородных анионов с галогенидами титана, циркония, гафния или хрома.

Компоненты катализатора на основе указанных комплексов металлов особенно пригодны для получения высокомолекулярного полимерного компонента. Они также особенно пригодны для получения полимерного компонента с относительно высоким содержанием сомомера, особенно предпочтительно высокомолекулярного компонента.

Для целей настоящего изобретения алкил представляет собой линейный или разветвленный алкил, такой как метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, изобутил, *трет*-бутил, *n*-пентил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, *n*-нонил или *n*-децил. Алкенил представляет собой линейный или разветвленный алкенил, в котором двойная связь может быть внутренней или терминальной, например винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, 1-бутенил, 2-бутенил, 1-пентенил или 1-гексенил. C_6 - C_{40} -Арил представляет собой незамещенную, замещенную или конденсированную арильную систему, в которой арильный радикал может быть замещен другими алкильными группами и арильный радикал обычно содержит 6-20 атомов углерода и алкильный радикал обычно содержит 1-10 атомов углерода, например фенил, нафтил, дифенил, антранил, *o*-, *m*-, *p*-метилфенил, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил. Арилалкил представляет собой арилзамещенный алкил и может быть замещен другими алкильными группами, например бензил, *o*-, *m*-, *p*-метилбензил, 1- или 2-этилфенил.

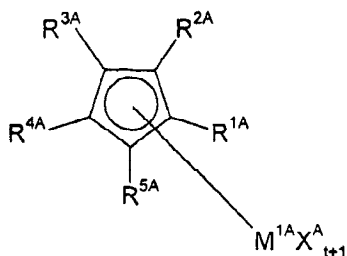
A^{1A} вместе с мостиком R^{15A} могут образовать, например, амин, простой эфир, тиоэфир или фосфин. Однако A^{1A} может также быть незамещенной, замещенной или конденсированной гетероциклической ароматической системой, которая может содержать гетероатомы из группы, состоящей из кислорода, серы, азота и фосфора, наряду с атомами углерода цикла. 5- и 6-членные гетероарильные группы также могут быть замещены C_1 - C_{10} -алкилом, C_6 - C_{10} -арилом, арилалкилом с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-10 атомами углерода в арильном радикале, триалкилсилилом или галогенами, такими как фтор, хлор или бром, или быть сконденсированы с одним или более ароматическими или гетероароматическими соединениями. Наименование и нумерация гетероциклов были взяты из L. Fieser and M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

Предпочтительно, чтобы радикалы X^A в общей формуле (I) были одинаковыми, предпочтительно, чтобы это был фтор, хлор, бром, C_1 - C_7 -алкил или арилалкил, в частности хлор, метил или бензил.

Для целей настоящего изобретения этот тип комплексов формулы (I) также включает соединения по меньшей мере с одним лигандом, который образован цикlopентадиенилом или гетероциклопентадиенилом с конденсированным с ним гетероциклом, причем предпочтительно, чтобы гетероцикл был ароматическим и содержал азот и/или серу. Такие соединения описаны, например, в WO 98/22486.

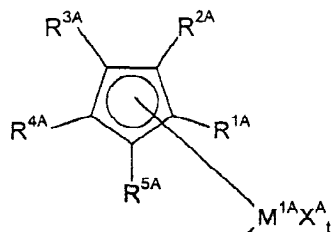
Среди комплексов общей формулы (I) особенно предпочтительны комплексы общих формул (Ia)-(Id)

5



(Ia),

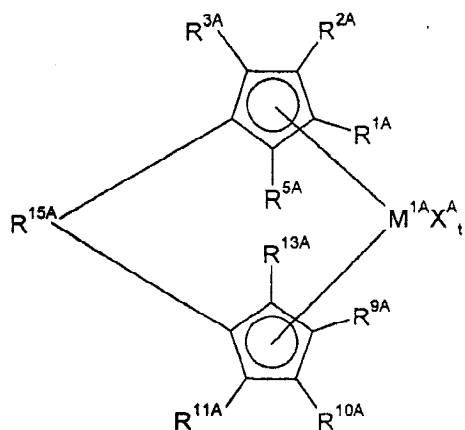
10



15

(Ib),

20

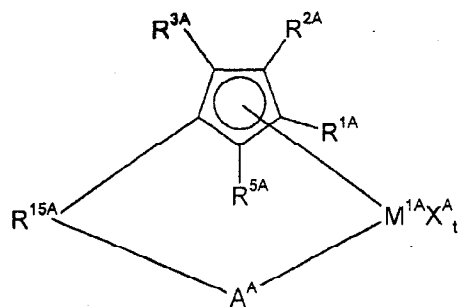


25

(Ic) и

30

35



40

(Id)

45

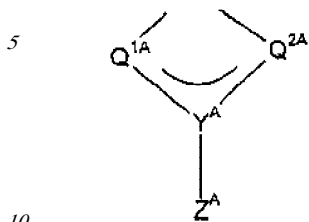
где заместители и индексы имеют следующие значения:

M^{1A} представляет собой титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден или вольфрам или элемент 3 группы Периодической Системы или лантаниды,

50

радикалы X^A являются одинаковыми или разными и каждый независимо друг от друга представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-OR^{6A}$

или $-\text{NR}^{6A}\text{R}^{7A}$, или два радикала X^A соединяются друг с другом и образуют, например, замещенный или незамещенный диеновый лиганд, в частности 1,3-диеновый лиганд, или диарилокси-группу или образуют лиганд из следующей группы



где

Q^{1A} и Q^{2A} каждый представляет собой O, NR^{6A} , $\text{CR}^{6A}\text{R}^{7A}$ или S и Q^{1A} и Q^{2A} связаны с M^{1A} ,

Y^A является C или S и

Z^A представляет собой OR^{6A} , SR^{6A} , $\text{NR}^{6A}\text{R}^{7A}$, $\text{PR}^{6A}\text{R}^{7A}$, водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или $-\text{SiR}^{8A}_3$,

E^{1A} - E^{5A} каждый представляет собой углерод или не более чем одна группа E^{1A} - E^{5A} представляет собой фосфор или азот, предпочтительно углерод,

t равен 1, 2 или 3 и, таким образом, в зависимости от валентности M^{1A} комплекс общей формулы (I) является незаряженным,

R^{1A} - R^{5A} каждый независимо друг от друга представляет собой водород, C_1 - C_{22} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который может в свою очередь содержать C_1 - C_{10} -алкильные группы в качестве заместителей, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, $-\text{NR}^{8A}_2$, $-\text{N}(\text{SiR}^{8A}_3)_2$, $-\text{OR}^{8A}$, $-\text{OSiR}^{8A}_3$, $-\text{SiR}^{8A}_3$, где радикалы R^{1A} - R^{5A} могут быть замещены галогеном, и/или два радикала R^{1A} - R^{5A} , в частности соседние радикалы вместе со связывающими их атомами, могут соединяться с образованием преимущественно 5-, 6- или 7-членного цикла или преимущественно 5-, 6- или 7-членного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

R^{6A} и R^{7A} каждый независимо друг от друга представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или $-\text{SiR}^{8A}_3$, где радикалы R^{6A} и R^{7A} могут быть также замещены галогенами и/или два радикала R^{6A} и R^{7A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного кольца,

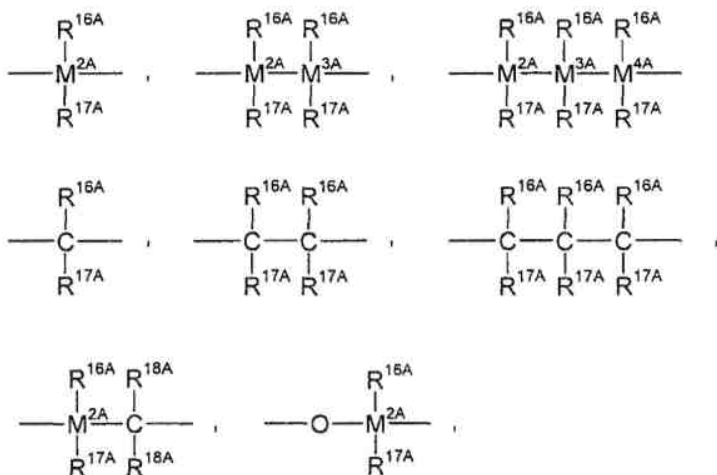
радикалы R^{8A} могут быть одинаковыми или разными и каждый может представлять собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C_1 - C_{10} -алкокси или C_6 - C_{10} -арилокси, где радикалы R^{8A} могут быть также замещены галогенами и/или два радикала R^{8A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла,

R^{9A} - R^{13A} каждый независимо друг от друга представляет собой водород, C_1 - C_{22} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который может в свою очередь содержать C_1 - C_{10} -алкильные группы в качестве заместителей, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильном радикале и 6-21 атомами

углерода в арильном радикале, $-\text{NR}^{14\text{A}}_2$, $-\text{N}(\text{SiR}^{14\text{A}}_3)_2$, $-\text{OR}^{14\text{A}}$, $-\text{OSiR}^{14\text{A}}_3$, $-\text{SiR}^{14\text{A}}_3$, где радикалы $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$ могут быть также замещены галогеном и/или два радикала $\text{R}^{1\text{A}}-\text{R}^{5\text{A}}$, в частности соседние радикалы вместе со связывающими их атомами, могут

соединяться с образованием преимущественно 5-, 6- или 7-членного цикла или преимущественно 5-, 6- или 7-членного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, где радикалы $\text{R}^{14\text{A}}$ могут быть одинаковыми или разными и каждый может представлять собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил, циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C_1-C_{10} -алкокси или C_6-C_{10} -арилокси, где органические радикалы $\text{R}^{14\text{A}}$ могут быть также замещены галогеном и/или два радикала $\text{R}^{14\text{A}}$ могут соединяться с образованием преимущественно 5-, 6- или 7-членного цикла, и

$\text{E}^{6\text{A}}-\text{E}^{10\text{A}}$ каждый представляет собой углерод и не более чем одна группа $\text{E}^{6\text{A}}-\text{E}^{10\text{A}}$ является фосфором или азотом, предпочтительно углеродом, или радикалы $\text{R}^{4\text{A}}$ и $\text{Z}^{1\text{A}}$ вместе образуют группу $-\text{R}^{15\text{A}}_V-\text{A}^{1\text{A}}-$, в которой



где

$\text{R}^{16\text{A}}-\text{R}^{21\text{A}}$ являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой атом водорода, атом галогена, триметилсилильную группу, C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C_1-C_{10} -алкокси или C_6-C_{10} -арилокси, где органические радикалы $\text{R}^{16\text{A}}-\text{R}^{21\text{A}}$ могут быть также замещены галогеном, и/или два радикала $\text{R}^{16\text{A}}-\text{R}^{21\text{A}}$ могут соединяться с образованием преимущественно 5-, 6- или 7-членного цикла, и

$\text{M}^{2\text{A}}-\text{M}^{4\text{A}}$ каждый является кремнием, германием или оловом, предпочтительно кремнием,

$\text{A}^{1\text{A}}$ представляет собой $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^{22\text{A}}$, $-\text{PR}^{22\text{A}}$, $-\text{OR}^{22\text{A}}$, $-\text{NR}^{22\text{A}}_2$, $-\text{PR}^{2\text{A}}_2$ или незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую систему, где

радикалы $\text{R}^{22\text{A}}$ каждый независимо друг от друга представляет собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил, циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или $\text{Si}(\text{R}^{23\text{A}})_3$, где органические радикалы $\text{R}^{22\text{A}}$ могут также быть замещены

галогенами и/или два радикала R^{22A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла,

R^{23A} представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил, циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{23A} могут также быть замещены галогенами и/или два радикала R^{23A} могут также соединяться с образованием 5-, 6- или 7-членного цикла,

v равен 1 или может быть равен 1 или 0, когда A^{1A} представляет собой незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую систему,

Среди комплексов формулы (Ia) особенно предпочтительны комплексы, в которых M^{1A} является титаном, цирконием или гафнием,

радикалы X^A являются одинаковыми или разными и каждый независимо друг от друга представляет собой хлор, C_1 - C_4 -алкил, фенил, алкокси или арилокси, карбоксилат формулы $-O-C(O)-R^{6A}$ или карбамат формулы $-O-C(O)-NR^{6A}R^{7A}$, t равен 1 или 2, предпочтительно 2,

R^{1A} - R^{5A} каждый представляет собой водород или C_1 - C_6 -алкил или два соседних радикала R^{1A} - R^{5A} вместе со связывающими их атомами образуют замещенный или незамещенный 5-, 6- или 7-членный цикл, в частности замещенный или незамещенный 6-членный бензольный цикл, и

R^{6A} и R^{7A} каждый представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале.

Получение таких соединений (Ia) и особенно предпочтительные варианты соединений (Ia) описаны, например, в US-A 5527752.

Среди немостиковых металлоценовых комплексов формулы (Ib) предпочтение отдается комплексам, в которых

M^{1A} является цирконием, гафнием или хромом,

X^A является фтором, хлором, C_1 - C_4 -алкилом или бензилом и два радикала X^A образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд,

t равен нулю в случае хрома или же 1 или 2 и предпочтительно 2,

R^{1A} - R^{5A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_8 -алкил, C_6 - C_{10} -арил, - NR^{8A}_2 , - $OSiR^{8A}_3$ или - $Si(R^{8A})_3$,

R^{9A} - R^{13A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_8 -алкил, C_6 - C_{10} -арил, - NR^{14A}_2 , - $OSiR^{14A}_3$ или - $Si(R^{14A})_3$ и

R^{8A} и R^{14A} являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_6 - C_{40} -арил, C_1 - C_{10} -алкокси или C_6 - C_{10} -арилокси, где радикалы R^{8A} и R^{14A} могут быть также замещены

галогенами, и/или два радикала R^{8A} или R^{14A} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла,

или два радикала R^{1A} - R^{5A} и/или R^{9A} - R^{13A} вместе с циклом C_5 образуют инденил, флуоренил или замещенные инденильную или флуоренильную системы.

Особенно пригодны комплексы формулы (Ib), в которой циклопентадиенильные радикалы являются одинаковыми, например, бис(циклопентадиенил)хром или бис(инденил)хром.

Другими примерами особенно пригодных комплексов формулы (Ib) являются такие

комплексы, в которых

M^{1A} является гафнием,

X^A является фтором, хлором, C_1 - C_4 -алкилом или бензилом или два радикала X^A

образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд,

t равен 2,

R^{1A} - R^{5A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_8 -алкил или C_6 - C_{10} -арил,

R^{9A} - R^{13A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_8 -алкил или C_6 - C_{10} -арил,

R^{8A} и R^{14A} являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой

C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_6 - C_{40} -арил, C_1 - C_{10} -

алкокси или C_6 - C_{10} -арилокси, где радикалы R^{8A} и R^{14A} могут быть также замещены

галогенами, и/или два радикала R^{8A} или R^{14A} могут также соединяться с образованием

пяти-, шести- или семичленного цикла, или

два радикала R^{1A} - R^{5A} и/или R^{9A} - R^{13A} вместе с циклом C_5 образуют инденил, флуоренил или замещенную инденильную или флуоренильную системы.

Другую предпочтительную группу комплексов (Ib) образуют такие комплексы, в которых:

M^{1A} является цирконием,

X^A является фтором, хлором, C_1 - C_4 -алкилом или бензилом, или два радикала X^A образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд,

t равен 1 или 2, предпочтительно 2,

R^{1A} - R^{5A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_8 -алкил, C_6 - C_{10} -арил, $-\text{OSiR}^{8A}_3$,

R^{9A} - R^{13A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_8 -алкил или C_6 - C_{10} -арил или $-\text{OSiR}^{14A}_3$, и

R^{8A} и R^{14A} являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой

C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_6 - C_{15} -арил, C_1 - C_{10} -

алкокси или C_6 - C_{10} -арилокси, где органические радикалы R^{8A} и R^{14A} могут быть

также замещены галогенами, и/или два радикала R^{8A} или R^{14A} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла,

или два радикала R^{1A} - R^{5A} и/или R^{9A} - R^{13A} вместе с циклом C_5 образуют инденил, флуоренил или замещенную инденильную или флуоренильную систему.

Получение таких систем и предпочтительные варианты раскрыты, например, в FI-A-960437.

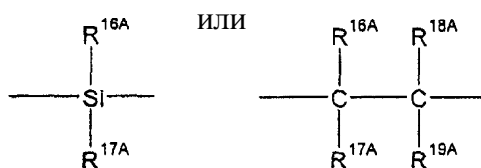
Компоненты катализаторов на основе приведенных немостиковых металлоценов особенно пригодны для получения высокомолекулярного полимерного компонента.

Они также особенно пригодны для получения полимерного компонента с высоким содержанием сомономера. Эти компоненты катализатора особенно подходят для получения обогащенного сомономером высокомолекулярного полимерного

компонента.

Особенно пригодны комплексы формулы (Ic), в которой

R^{15A} представляет собой



M^{1A} является титаном, цирконием или гафнием, в частности цирконием или гафнием,

радикалы X^A являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой хлор, C_1 - C_4 -алкил, бензил, фенил или C_7 - C_{15} -алкиларилокси.

В комплексах формулы (Ic) предпочтение отдается мостиковым бисинденильным комплексам в гас или псевдо-гас форме, причем термин псевдо-гас относится к комплексам, в которых два инденильных лиганда находятся в гас-положении один относительно другого независимо от других заместителей в комплексе.

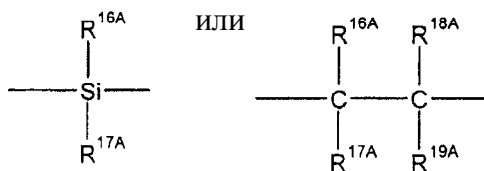
Такие комплексы можно синтезировать известными способами, предпочтительно по реакции соответствующим образом замещенных циклических углеводородных анионов с галогенидами титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала или хрома. Примеры соответствующих препаративных методов описаны в том числе в Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370.

Особенно пригодны комплексы общей формулы (Id), в которых

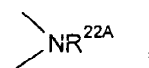
M^{1A} является титаном или цирконием, особенно титаном, и

X^A является хлором, C_1 - C_4 -алкилом или фенилом или два радикала X^A образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд,

15A представляет собой



A^{1A} представляет собой -O-, -S- или



t равен 1 или 2, предпочтительно 2,

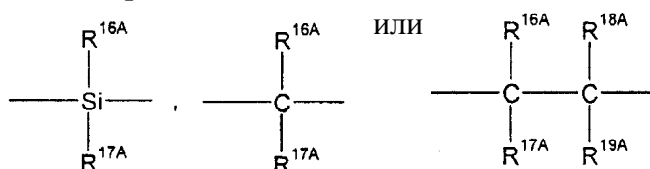
R^{1A} - R^{3A} и R^{5A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_6 - C_{40} -арил, $-\text{NR}^{8A}_2$ или $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$, где два радикала R^{1A} - R^{3A} и R^{5A} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, причем предпочтительно, чтобы все R^{1A} - R^{3A} и R^{5A} являлись метилом.

Одна группа комплексов формулы (Id), которая особенно предпочтительна, представляет собой комплексы, в которых

M^{1A} является титаном, ванадием или хромом, предпочтительно в степени окисления III,

X^A является хлором, C_1 - C_4 -алкилом или фенилом или два радикала X^A образуют замещенный или незамещенный бутадиеновый лиганд,

R^{15A} представляет собой



A^{1A} является $-\text{OR}^{22A}$, $-\text{NR}^{22A}_2$, $-\text{PR}^{22A}_2$ или незамещенной, замещенной или конденсированной гетероциклической, особенно гетероароматической циклической системой,

v равен 1 или может быть равен 1 или 0, когда A^{1A} является незамещенной,

замещенной или конденсированной гетероциклической системой,

R^{1A} - R^{3A} и R^{5A} каждый представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_6 - C_{40} -арил или $-Si(R^{8A})_3$, где два радикала R^{1A} - R^{3A} и R^{5A} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла.

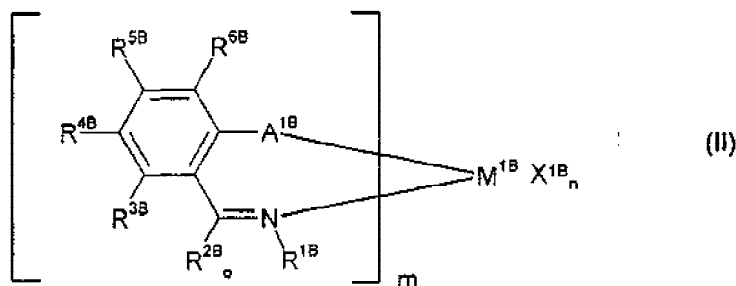
В предпочтительном варианте комплексов (Id) A^{1A} представляет собой незамещенную, замещенную или конденсированную гетероароматическую циклическую систему и M^{1A} является хромом. Особенно предпочтительно, когда A^{1A} является незамещенной или замещенной группой, например алкилзамещенным хинолилом, в частности замещенным или незамещенным хинолилом, связанным в положении 8 или 2, и v равен 0 или A^{1A} является замещенным или незамещенным пиридилом, связанным в положении 2, и v равен 1.

В особенно предпочтительном варианте комплексов (Id) по меньшей мере один из заместителей R^{1A} - R^{3A} и R^{5A} является C_6 - C_{40} -арилом, A^{1A} является замещенным или незамещенным хинолилом, связанным в положении 8 или 2, и v равен 0 или A^{1A} является замещенным или незамещенным пиридилом, связанным в положении 2, и v равен 1 и M^{1A} является хромом.

Получение таких функционализированных циклопентадиенильных лигандов давно известно. Различные методики синтеза таких комплексов описаны, например, в работах M. Enders et al. в Chem. Ber. (1996), 129, 459-463, или P. Jutzi and U. Siemeling в J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185.

Комплексы металлов, в частности комплексы хрома, можно получить просто по реакции соответствующих солей металлов, например хлоридов металлов, с анионами лигандов (например, по способу, аналогичному примерам в DE-A-19710615).

Другие подходящие комплексы представляют собой комплексы переходных металлов, которые не содержат циклопентадиенильной группы, называемые далее комплексами, не содержащими Cr. Подходящие комплексы, не содержащие Cr, являются комплексами общей формулы (II)



где

M^{1B} представляет собой титан, цирконий или гафний,

R^{1B} - R^{6B} каждый независимо друг от друга представляет собой водород, C_1 - C_{22} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, которые могут в свою очередь содержать в качестве заместителей C_1 - C_{10} -алкильные группы, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильном радикале и 6-21 атомами углерода в арильном радикале или $-Si(R^{9B})_3$, где радикалы R^{1B} - R^{6B} могут также быть замещены галогенами, и/или два радикала R^{1B} - R^{6B} , в частности соседние радикалы, могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и/или два соседних радикала R^{1B} - R^{6B} могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы,

состоящей из N, P, O и S,

радикалы X^{1B} каждый независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_6 - C_{15} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-OR^{7B}$, $-NR^{7B}R^{8B}$, $-O-C(O)-R^{7B}$ или $-O-C(O)-NR^{7B}R^{8B}$ и радикалы X^{1B} могут при возможности соединяться друг с другом,

A^{1B} представляет собой $-O-$, $-OR^{7B}-$, $-NR^{7B}-$ или $-NR^{7B}R^{8B}-$,

m равен 1 или 2,

n равен 1, 2 или 3 и является таким, чтобы в зависимости от валентности M^{1A} металлоценовый комплекс общей формулы (II) был незаряженным,

o равен 1, когда NR^{1B} вместе с соседним атомом углерода образует имин, или равен 2, когда NR^{1B} заряжен отрицательно,

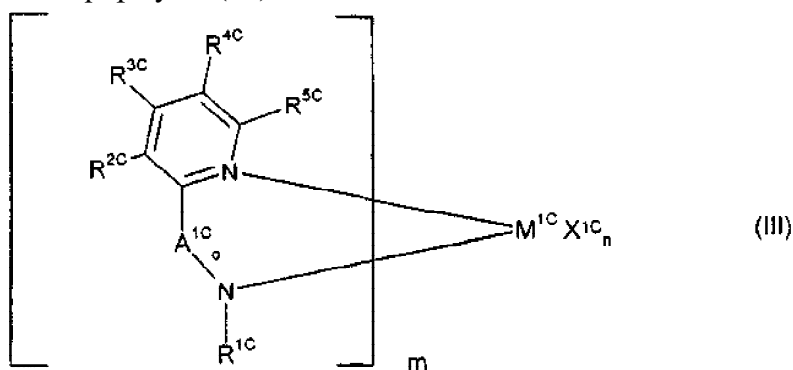
где

R^{7B} и R^{8B} каждый независимо представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или $-SiR^{9B}$, где органические радикалы R^{7B} и R^{8B} могут быть также замещены галогенами и/или два радикала R^{7B} и R^{8B} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и

радикалы R^{9B} могут быть одинаковыми или разными и каждый представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, C_1 - C_4 -алкокси или C_6 - C_{10} -арилокси, где органические радикалы R^{9B} могут быть также замещены галогенами, и/или два радикала R^{9B} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла.

Предпочтительные комплексы переходных металлов общей формулы (II) представляют собой иминофеноксидные комплексы, в которых A^{1B} является $-O-$ и o равен 1, с лигандами, полученными, например, из замещенных или незамещенных салициловых альдегидов и первичных аминов, в частности замещенных или незамещенных ариламинов. Получение таких соединений описано, например, в ЕР-А 1013674.

Другие подходящие комплексы, не содержащие Sr, представляют собой комплексы общей формулы (III):



где

M^{1C} является титаном, цирконием или гафнием,

R^{1C} - R^{5C} каждый независимо друг от друга представляет собой водород, C_1 - C_{22} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил,

арилалкил с 1-16 атомами углерода в алкильном радикале и 6-21 атомами углерода в арильном радикале или $-\text{SiR}^{8\text{C}}_3$, где органические радикалы $\text{R}^{1\text{C}}-\text{R}^{5\text{C}}$ могут быть также замещены галогенами и/или два радикала $\text{R}^{1\text{C}}$ и $\text{R}^{5\text{C}}$, в частности соседние
 5 радикалы, могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла и/или два соседних радикала $\text{R}^{1\text{C}}-\text{R}^{5\text{C}}$ могут соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

10 радикалы $\text{X}^{1\text{C}}$ каждый независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-\text{OR}^{6\text{C}}$, $-\text{NR}^{6\text{C}}\text{R}^{7\text{C}}$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{6\text{C}}$ или $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{6\text{C}}\text{R}^{7\text{C}}$ и радикалы $\text{X}^{1\text{C}}$ могут при возможности соединяться друг с другом,

15 $\text{A}^{1\text{C}}$ представляет собой $-\text{CR}^{6\text{C}}\text{R}^{7\text{C}}-$ или $-\text{CR}^{6\text{C}}=$,
 m равен 1 или 2,

n равен 1, 2 или 3 и так, чтобы в зависимости от валентности $\text{M}^{1\text{A}}$ металлоценовый комплекс общей формулы (II) был незаряженным,

20 o равен 0 или 1,

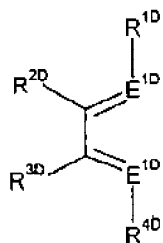
где

$\text{R}^{6\text{C}}$ и $\text{R}^{7\text{C}}$ каждый независимо один от другого представляет собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном
 25 радикале или $-\text{SiR}^{8\text{C}}$, где органические радикалы $\text{R}^{6\text{C}}$ и $\text{R}^{7\text{C}}$ могут быть также замещены галогенами и/или два радикала $\text{R}^{6\text{C}}$ и $\text{R}^{7\text{C}}$ могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и

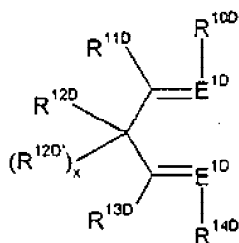
30 радикалы $\text{R}^{8\text{C}}$ могут быть одинаковыми или разными, и каждый может представлять собой C_1-C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, C_1-C_4 -алкокси или C_6-C_{10} -арилокси, где органические радикалы $\text{R}^{8\text{C}}$ могут быть также замещены галогенами и/или два
 35 радикала $\text{R}^{8\text{C}}$ могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла.

Предпочтительными комплексами переходных металлов общей формулы (III) являются комплексы, в которых o равен 1, $\text{A}^{1\text{C}}$ представляет собой $-\text{CR}^{6\text{C}}\text{R}^{7\text{C}}-$ и $\text{R}^{1\text{C}}$
 40 является C_6-C_{40} -арилом. Получение таких соединений описано, например, в WO 02/046249 и WO 03/040201.

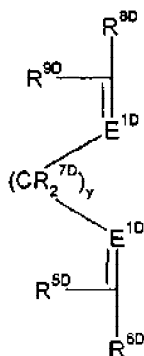
Другие подходящие комплексы без Sr содержат по меньшей мере один лиганд общих формул (IVa)-(IVe),



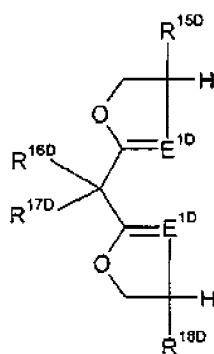
(IVa)



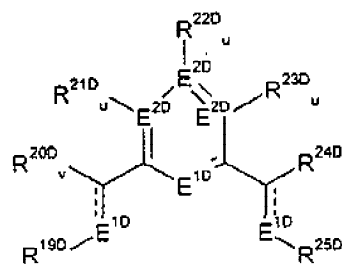
(IVc)



(IVb)



(IVd)



(IVe)

где переходные металлы выбраны из элементов Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt и редкоземельных металлов. Предпочтительными являются соединения никеля, железа, кобальта или палладия в качестве центрального атома металла.

E^{1D} является элементом 15 группы Периодической Системы элементов, предпочтительно N или P, особенно предпочтительно N. Два или три атома E^{1D} в молекуле могут быть одинаковыми или разными. Элементы E^{2D} в формуле (IVe) каждый независимо один от другого представляет собой углерод, азот или фосфор, особенно углерод.

Радикалы R^{1D} - R^{25D} , которые могут быть одинаковыми или разными в системе лигандов (IVa)-(IVe), представляют собой следующие группы:

R^{1D} и R^{4D} каждый независимо один от другого представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{1D} и R^{4D} могут быть также замещены галогенами, причем предпочтительны углеводородные радикалы, в которых соседний с элементом E^{1D} атом углерода связан по меньшей мере с двумя атомами углерода,

R^{2D} и R^{3D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{2D} и R^{3D} могут быть также замещены галогенами и R^{2D} и R^{3D} могут также вместе образовать циклическую систему, в которой могут также присутствовать один или более гетероатомов,

R^{5D} - R^{9D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или

арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{5D} - R^{9D} могут быть также замещены галогенами, а R^{6D} и R^{5D} или R^{8D} и R^{9D} или два R^{7D} могут вместе образовать

циклическую систему,

R^{10D} и R^{14D} каждый независимо один от другого представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{10D} и R^{14D} могут быть также замещены галогенами,

R^{11D} , R^{12D} , $R^{12D'}$ и R^{13D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{11D} , R^{12D} , $R^{12D'}$ и R^{13D} могут быть также замещены галогенами, и два или более геминальных или вицинальных радикалов R^{11D} , R^{12D} , $R^{12D'}$ и R^{13D} могут вместе образовать циклическую систему,

R^{15D} - R^{18D} , R^{20D} - R^{24D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{15D} - R^{18D} и R^{20D} - R^{24D} могут быть также замещены галогенами, и два соседних радикала R^{15D} - R^{18D} и R^{20D} - R^{24D} могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

R^{19D} и R^{25D} каждый независимо один от другого представляет собой C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или NR^{26D}_2 , где органические радикалы R^{19D} и R^{25D} могут быть также замещены галогенами или группой, содержащей Si, N, P, O или S,

R^{20D} - R^{24D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-NR^{26D}_2$, $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{20D} - R^{25D} могут быть также замещены галогенами, и/или два геминальных или вицинальных радикала R^{20D} - R^{25D} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и/или два геминальных или вицинальных радикала R^{20D} - R^{25D} соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

радикалы R^{26D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{20} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, и два радикала R^{26D} могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

и равен 0, когда E^{2D} представляет собой азот или фосфор, и равен 1, когда E^{2D} является углеродом,

индексы v каждый независимо один от другого, равны 1 или 2, при том, что связь между углеродом, который связан с одним радикалом, и соседним элементом E^{1D} является двойной, когда v равен 1, и связь между углеродом, который связан с двумя

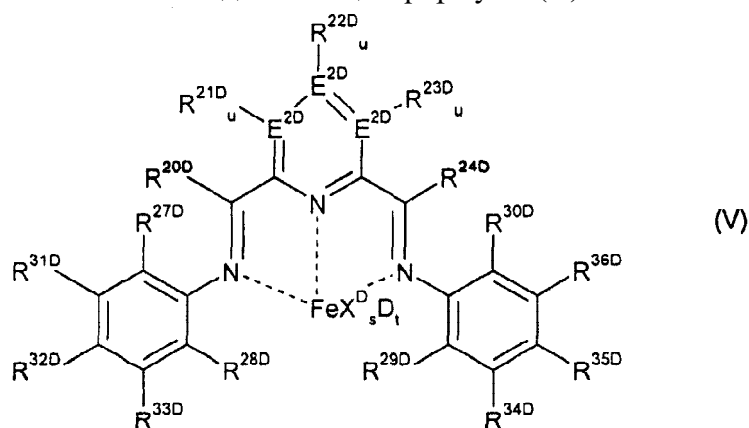
радикалами и соседним элементом E^{1D} , является одинарной, когда v равен 2,

x равен 0 или 1 и комплекс формулы (IVc) заряжен отрицательно, когда x равен 0, и u является целым числом 1-4, предпочтительно 2 или 3.

Особенно пригодны не содержащие Cr комплексы, в которых центральным атомом является Fe, Co, Ni, Pd или Pt, а лиганды имеют формулу (IVa).

Компоненты катализатора на основе указанных выше комплексов металлов конца переходного ряда особенно пригодны для получения низкомолекулярного полимерного компонента. Они также весьма подходят для получения полимерного компонента с относительно низким содержанием сомономера, в особенности полимерного компонента без сомономера. Эти компоненты катализатора особенно предпочтительны для получения низкомолекулярного полимерного компонента с низким содержанием сомономера.

Предпочтительные комплексы переходных металлов для получения гибридных каталитических систем, используемых в способе данного изобретения, представляют собой комплексы с лигандами (IVe) и переходными металлами Fe, Co или Ni и особенно лигандами общей формулы (V)



где

атомы E^{2D} каждый независимо друг от друга представляет собой углерод, азот или фосфор, в особенности углерод,

R^{20D} и R^{24D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-NR^{26D}_2$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{20D} и R^{24D} могут быть также замещены галогенами,

R^{21D} - R^{23D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, галоген, $-NR^{26D}_2$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{21D} - R^{23D} могут быть также замещены галогенами, и/или два соседних радикала R^{21D} - R^{23D} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и/или два соседних радикала R^{21D} - R^{23D} соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

u равен 0, когда E^{2D} является азотом или фосфором, и равен 1, когда E^{2D} является углеродом,

$R^{27D}-R^{30D}$ каждый независимо один от другого представляет собой C_1-C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, галоген, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы $R^{27D}-R^{30D}$ могут быть также замещены галогенами, и/или два соседних радикала $R^{27D}-R^{30D}$ могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и/или два соседних радикала $R^{27D}-R^{30D}$ соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

$R^{31D}-R^{36D}$ каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1-C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2-C_{22} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, галоген, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы $R^{31D}-R^{36D}$ могут быть также замещены галогенами, и/или два соседних радикала $R^{31D}-R^{36D}$ могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и/или два соседних радикала $R^{31D}-R^{36D}$ соединяются с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит по меньшей мере один атом из группы, состоящей из N, P, O и S,

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

радикалы X^D каждый независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1-C_{10} -алкил, C_2-C_{10} -алкенил, C_6-C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$, $-SR^{26D}$, $-SO_3R^{26D}$, $-O-C(O)-R^{26D}$, $-CN$, $-SCN$, β -дикетонат, CO , BF_4^- , PF_6^- или крупные некоординированные анионы и радикалы X^D могут при возможности соединяться друг с другом,

радикалы R^{26D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1-C_{20} -алкил, C_2-C_{20} -алкенил, C_6-C_{20} -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{26D} могут быть также замещены галогенами или азот- и кислородсодержащими группами, и два радикала R^{26D} могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

s равен 1, 2, 3 или 4, в частности 2 или 3,

D представляет собой незаряженный донор и

t равен 0-4, в особенности 0, 1 или 2.

Более того, предпочтительны комплексы переходных металлов с бидентатными или тридентатными хелатирующими лигандами, содержащими аминные, амидные или простые эфирные функциональные группы. В таких лигандах простая эфирная группа, например, может быть связана с аминной или амидной группой.

Подходящие комплексы, не содержащие Sr , также включают имидокомплексы хрома, в которых атом хрома связан по меньшей мере с одной имидогруппой в качестве структурной единицы. Эти соединения и их получение описаны, например, в WO 01/09148.

Другие подходящие комплексы, не содержащие Sr , являются комплексами с тридентатным макроциклическим лигандом, в частности с замещенным или незамещенным 1,3,5-триазамакрогексаном или 1,4,7-триазамакрононаном. В случае комплексов такого типа также предпочтительны комплексы хрома.

Катализаторы на основе хрома, например, катализаторы фирмы Phillips или катализаторы Циглера-Натта, также пригодны в качестве компонентов, содержащих переходный металл, из которых можно получить гибридные катализаторы для предлагаемого способа полимеризации олефинов.

Катализаторы Циглера обычно содержат титан- или ванадийсодержащий твердый компонент, который получают из соединений титана или ванадия, и также неорганические или полимерные мелко раздробленные подложки, соединения магния, соединения галогенов и электронодонорные соединения. Для целей настоящего изобретения термин катализаторы Циглера включает катализаторы, известные в литературе как катализаторы Циглера-Натта.

Катализаторы фирмы Phillips обычно готовят нанесением соединения хрома на неорганическую подложку и затем прокаливают при температурах в интервале 350-950°C, что приводит к образованию хрома с валентностью ниже шести, который далее переходит в шестивалентное состояние. Кроме хрома можно использовать другие элементы, такие как Mg, Ca, B, Al, P, Ti, V, Zr и Zn. Особенно предпочтительно использовать Ti, Zr или Zn. Можно подчеркнуть, что согласно изобретению возможна также комбинация приведенных выше элементов. Предшественник катализатора можно также модифицировать фторидом до или во время прокаливания. В качестве подложек для катализаторов фирмы Phillips, которые хорошо известны специалистам в этой области, можно назвать оксид алюминия, диоксид кремния (силикагель), диоксид титана, диоксид циркония или их смешанные оксиды или смешанные гели, а также фосфат алюминия. Другие подходящие подложки можно получить путем модифицирования пористой поверхности, например, с помощью соединений таких элементов, как бор, алюминий, кремний или фосфор. Предпочтительным является силикагель. Предпочтительными являются сферические или гранулированные силикагели, причем первые из них также можно получать распылительной сушкой. Активированные хромовые катализаторы можно затем предварительно заполимеризовать или восстановить. Предварительное восстановление обычно проводят с помощью Со или еще с помощью водорода при 250-500°C, предпочтительно при 300-400°C в активаторе.

Некоторые упомянутые комплексы переходных металлов малоактивны в полимеризации и поэтому для достижения высокой активности в полимеризации их приводят в контакт с активирующим соединением. По этой причине гибридный катализатор предпочтительно содержит в качестве дополнительного компонента одно или более активирующих соединений, называемых далее активаторами или сокатализаторами. В зависимости от типа компонентов катализатора нужно использовать один или более активаторов. Например, можно использовать один активатор или смесь активаторов или разные сокатализаторы. Предпочтительно, чтобы один активатор был пригоден для активации по меньшей мере двух компонентов катализатора, и особо предпочтительно, чтобы он активировал все компоненты катализатора.

Подходящими активаторами являются, например, такие соединения, как алюмооксид, сильная незаряженная Льюисовская кислота, ионное соединение с катионом Льюисовской кислоты или ионное соединение с катионом в виде Бренстедовской кислоты. Подходящие активаторы для приведенных катализаторов общеизвестны.

Количество используемых активаторов зависит от типа активатора. В общем случае мольное соотношение комплекса металла (А) и активирующего соединения (С)

может быть от 1:0,1 до 1:10000, предпочтительно от 1:1 до 1:2000.

В способе данного изобретения предпочтительно использовать в качестве активирующего соединения по меньшей мере один алюминоксид. В качестве алюминоксидов возможно использовать, например, соединения, описанные в WO 00/31090. Особенно пригодным алюминоксидом является метиламиноксид (MAO).

В качестве сильно незаряженных Льюисовских кислот предпочтительны соединения общей формулы (VI)



где

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

X^{1D} , X^{2D} и X^{3D} каждый представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, C_6 - C_{15} -арил, алкиларил, арилалкил, галоидалкил или галоидарил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале или фтор, хлор, бром или иод, в особенности галоидарилы, предпочтительно пentaфторфенил.

Примеры сильных незаряженных Льюисовских кислот приведены в WO 00/31090.

Подходящие ионные соединения с катионами, обладающими Льюисовской кислотностью, представляют собой соединения типа солей с катионами общей формулы (XIII)



где

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

Q_1 - Q_z представляют собой отрицательно заряженные одновалентные группы, такие как C_1 - C_{28} -алкил, C_6 - C_{15} -арил, алкиларил, арилалкил, галоидалкил, галоидарил каждый с 6-20 атомами углерода в арильном радикале и 1-28 атомами углерода в алкильном радикале, C_3 - C_{10} -циклоалкил, который может содержать в качестве заместителей C_1 - C_{10} -алкильные группы, галоген, C_1 - C_{28} -алкокси, C_6 - C_{15} -арилокси, силильные или меркаптильные группы,

a является целым числом 1-6 и

z является целым числом 0-5,

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

Особенно подходящими катионами являются катионы карбония, оксония и сульфония, а также катионные комплексы переходных металлов. Особенно можно назвать трифенилметильный катион, катион серебра и 1,1'-диметилферроценильный катион. Предпочтительно, чтобы они содержали некоординированные противоионы, в частности соединения бора, как это также указано в WO 91/09882, предпочтительно тетраакис(пentaфторфенил)борат.

Можно также использовать смеси всех указанных выше активаторов.

Предпочтительные смеси содержат алюминоксиды, в частности метиламиноксид, и ионное соединение, в частности соединение с тетраакис(пentaфторфенил)боратным анионом, и/или сильную незаряженную Льюисовскую кислоту, в частности тетраакис(пentaфторфенил)боран или бороксин.

В качестве общего активатора для указанных предпочтительных гибридных катализаторов можно назвать алюминоксид. Предпочтение отдается комбинации соединений типа солей с катионом общей формулы (XIII), в частности N,N-

диметилалюминий тетраakis(пентафторфенил)борату, N,N-диметилциклогексиламмоний тетраakis(пентафторфенил)борату, N,N-диметилбензиламмоний тетраakis(пентафторфенил)борату или тритил тетраakis(пентафторфенил)борату в качестве активатора для гафноценов, в
 5 особенности комбинации с алюмооксидом в качестве активатора для комплекса железа. В качестве общего активатора особенно подходят продукты реакции соединений алюминия формулы (XIII) с перфторированными спиртами и фенолами.

Гибридные катализаторы можно использовать в нанесенном или нанесенном
 10 виде, причем предпочтительна нанесенная форма, особенно для реакторов газовой фазной полимеризации.

В качестве подложки предпочтение отдается мелкоизмельченным подложкам, которые могут быть любыми органическими или неорганическими твердыми
 15 веществами. Из неорганических подложек предпочтительны силикагель, хлорид магния, оксид алюминия, мезопористые вещества, алюмосиликаты и гидроталькиты. Особенно предпочтительным является силикагель, т.к. из него можно приготовить частицы нужного размера и структуры, подходящие для подложки при полимеризации олефинов. Было установлено, что особенно пригодны приготовленные
 20 распылительной сушкой частицы, содержащие сферические агломераты более мелких гранул, т.е. первичных частиц.

Предпочтительно, чтобы используемые подложки имели величину удельной поверхности в интервале 10-1000 м²/г, объем пор в интервале 0,1-5 мл/г и средним
 25 диаметром частиц 1-500 мкм. Предпочтительны подложки с величиной удельной поверхности в интервале 50-700 м²/г, объемом пор в интервале 0,4-3,5 мл/г и средним диаметром частиц 5-350 мкм. Особенно предпочтительны подложки с величиной удельной поверхности в интервале 200-550 м²/г, объемом пор в интервале 0,5-3,0 мл/г и средним диаметром частиц 10-150 мкм, в частности 30-120 мкм.

Перед использованием подложки можно подвергнуть термической обработке, например, для удаления адсорбированной воды. Таковую сушку обычно проводят при
 30 температурах в интервале 80-300°C, предпочтительно 100-200°C, причем сушку при 100-200°C предпочтительно проводить при пониженном давлении и/или в атмосфере инертного газа (например, азота). В качестве альтернативы неорганические
 35 подложки прокаливают при температурах 200-1000°C для получения по возможности нужной структуры твердого вещества и/или ряда концентраций ОН-групп на поверхности.

В частности предпочтительны комбинации предпочтительных вариантов
 40 активаторов с предпочтительными вариантами компонентов катализатора.

В предпочтительном способе приготовления нанесенного гибридного катализатора по меньшей мере один комплекс железа приводят в контакт с активатором и затем
 45 смешивают с дегидратированной или пассивированной подложкой. Другое соединение переходного металла, предпочтительно гафноцен или цирконоцен, также приводят в контакт по меньшей мере с одним активатором в подходящем растворителе, предпочтительно с образованием растворимого продукта реакции, аддукта или смеси. Полученный препарат затем смешивают с иммобилизованным комплексом железа, который используют напрямую или после отделения растворителя, и растворитель
 50 полностью или частично удаляют. Полученную нанесенную каталитическую систему предпочтительно высушить до удаления всей или большей части влаги из пор подложки. Нанесенный катализатор предпочтительно получать в виде сыпучего порошка. Примеры промышленного применения указанного способа описаны в WO

96/00243, WO 98/40419 или WO 00/05277. В другом предпочтительном варианте активатор сначала наносят на подложку и это нанесенное соединение затем приводят в контакт с соответствующими соединениями переходных металлов.

Гибридный катализатор может кроме того содержать в качестве дополнительного компонента соединение металла общей формулы (XX),



где

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

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

R^{2G} и R^{3G} каждый представляет собой водород, галоген, C_1 - C_{10} -алкил, C_6 - C_{15} -арил, алкиларил, арилалкил или алкокси, каждый с 1-20 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, или алкокси, содержащий C_1 - C_{10} -алкил или C_6 - C_{15} -арил,

r^G равен целому числу 1-3 и

s^G и t^G являются целыми числами 0-2 и сумма $r^G+s^G+t^G$ соответствует валентности M^G ,

где компонент (E) обычно не идентичен компоненту (C). Можно также использовать смеси разных соединений металлов формулы (XX).

Среди соединений металлов общей формулы (XX) предпочтительны соединения, в которых

M^G является литием, магнием, бором или алюминием и

R^{1G} представляет собой C_1 - C_{20} -алкил.

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

Предпочтение отдается по меньшей мере двум из указанных выше координационных соединений переходных металлов, причем все координационные соединения переходных металлов, используемые в качестве компонентов гибридных катализаторов согласно данному изобретению, являются химически различными. Хотя особенно предпочтительным является использование в гибридном катализаторе только двух координационных соединений переходных металлов, не исключается использование и других координационных соединений переходных металлов.

Предпочтительными комбинациями комплексов переходных металлов являются такие, в которых используют по меньшей мере один не содержащий Sr комплекс, в частности комплекс формулы (V). Предпочтительны также комбинации, в состав которых входит по меньшей мере один комплекс формулы I, в частности комплекс

формулы I и не содержащий Sr комплекс формулы V, комплекс формулы I и не содержащий Sr комплекс формулы II, комплекс формулы I и не содержащий Sr комплекс формулы III или два разных комплекса формулы Ib.

Особенно предпочтительны компоненты катализатора на основе координационных соединений переходных металлов формулы Ib и/или Id. Особенное предпочтение также отдается компонентам катализатора на основе координационных соединений переходных металлов формулы V. Для данного способа особенно пригодны комбинации, в состав которых входят Sr-содержащий комплекс формулы Ib и/или Id и не содержащий Sr комплекс формулы V.

Гибридные катализаторы, которые особенно предпочтительны для способа данного изобретения, содержат:

А) по меньшей мере один комплекс переходного металла на основе моноциклопентадиенильного комплекса металла 4-6 групп Периодической Системы элементов, в котором циклопентадиенильная система содержит в качестве заместителя незаряженный донор (A1), или на основе гафноцена (A2),

В) по меньшей мере одно органическое соединение переходного металла (В) железа или кобальта с тридентатным лигандом, содержащим по меньшей мере два *орто*, *орто*-дизамещенных арильных радикала,

С) необязательно один или более активаторов,

Д) необязательно одну или более органических или неорганических подложек,

Е) необязательно одно или более соединений металла, содержащих металлы 1, 2 или 13 групп Периодической Системы.

Мольное соотношение органического соединения переходного металла А и органического соединения переходного металла В обычно составляет от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1 и особенно предпочтительно от 1:5 до 5:1. При использовании в катализаторе одного органического соединения переходного металла А в условиях гомополимеризации или сополимеризации этилена получают более высокую массу M_w , чем при использовании в катализаторе одного органического соединения переходного металла В в тех же условиях реакции. Предпочтительные варианты компонентов катализатора А1, А2 и В предпочтительно комбинировать таким образом, чтобы органическое соединение переходного металла А1 было вместе с В и органическое соединение переходного металла А2 сочеталось с В.

Предлагаемые способы пригодны для полимеризации олефинов и особенно для полимеризации α -олефинов, т.е. углеводородов с терминальными двойными связями.

Подходящие мономеры могут включать олефиновые ненасыщенные соединения, такие как сложноэфирные или амидные производные акриловой или метакриловой кислот, например акрилаты, метакрилаты или акрилонитрил. Предпочтительны неполярные олефиновые соединения, включая арилзамещенные α -олефины. Особенно предпочтительные α -олефины являются линейными или разветвленными C_2 - C_{12} -1-алкенами, в частности линейными C_2 - C_{10} -1-алкенами, такими как этилен, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, или разветвленными C_2 - C_{10} -1-алкенами, такими как 4-метил-1-пентен, сопряженными или несопряженными диенами, такими как 1,3-бутадиен, 1,4-гексадиен или 1,7-октадиен, или винилароматическими соединениями, такими как стирол или замещенный стирол. Можно также полимеризовать смеси разных α -олефинов. Подходят также олефины, в которых двойная связь является частью циклической структуры, которая может включать одну или более циклических систем. Примерами являются циклопентен, норборнен,

тетрациклододецен или метилнорборнен или диены, такие как 5-этилиден-2-норборнен, норборнадиен или этилнорборнадиен. Можно также полимеризовать смеси двух или более олефинов.

В частности способ данного изобретения можно использовать для полимеризации или сополимеризации этилена или пропилена. В качестве сомономеров в полимеризации этилена предпочтительны C_3 - C_8 - α -олефины, в частности 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен и/или 1-октен. Предпочтительными сомономерами в полимеризации пропилена являются этилен и/или бутен. Особенное предпочтение отдается способу, в котором этилен сополимеризуют с 1-гексеном или 1-бутеном.

Предлагаемый способ полимеризации олефинов можно осуществить при температурах 0-200°C, предпочтительно 25-150°C и особенно предпочтительно 40-130°C, и при давлениях 0,05-10 МПа, особенно предпочтительно 0,3-4 МПа, с применением всех известных промышленных способов полимеризации. Полимеризацию можно проводить в периодическом режиме или предпочтительно в непрерывном режиме в одну или более стадий. Возможны полимеризация в растворе, в суспензии, газофазные способы с перемешиванием или газофазные способы в кипящем слое. Способы такого типа общеизвестны для специалистов в данной области.

Перед использованием нанесенные или ненанесенные гибридные катализаторы можно предварительно заподимеризовать, и предпочтительна предварительная полимеризация нанесенной каталитической системы. Предварительную полимеризацию можно проводить в газовой фазе, в суспензии или в мономере (объеме), процесс можно вести непрерывно в ячейке предварительной полимеризации, установленной выше реактора полимеризации, или в аппарате периодической предварительной полимеризации независимо от работы реактора.

Суспензионную полимеризацию обычно проводят в суспензии, предпочтительно в инертном углеводороде, таком как изобутан, или в смеси углеводородов или еще в самих мономерях. Температуры суспензионной полимеризации обычно составляют от -20 до 115°C и давление составляет 0,1-10 МПа. Содержание твердых веществ в суспензии обычно равно 10-80%. Полимеризацию можно проводить либо периодически, например, в перемешиваемых автоклавах, или непрерывно, например, в трубчатых реакторах, предпочтительно в реакторах с циркуляцией. В частности ее можно проводить по способу Phillips-PF, как это описано в US-A 3242150 и US-A 3248179.

Среди упомянутых способов полимеризации предпочтительны газофазная полимеризация, в частности в газофазных реакторах с кипящим слоем, полимеризация в растворе и суспензионная полимеризация, в особенности в реакторах с циркуляцией и в реакторах периодического действия с мешалкой.

Особенно предпочтительна газофазная полимеризация в газофазном реакторе с кипящим слоем, в котором циркулирующий в реакторе газ подают в нижнюю часть реактора и отбирают снова из его верхней части. При полимеризации α -олефинов циркулирующий в реакторе газ обычно является смесью полимеризуемых α -олефинов, возможно содержащей регулятор молекулярной массы типа водорода и инертные газы, такие как азот, и/или низшие алканы, такие как этан, пропан, бутан, пентан или гексан. Предпочтение отдается пропану по возможности в комбинации с другими низшими алканами. Скорость газа в реакторе должна быть достаточно высокой, чтобы поддерживать кипящий режим смешанного слоя мелкодробленного полимера, который находится в трубе и является зоной полимеризации и также служит для эффективного отвода тепла полимеризации (способ без конденсации).

Полимеризацию можно также проводить способами с конденсацией или сверхконденсацией, в которых часть циркулирующего газа охлаждают ниже точки росы и снова возвращают на циркуляцию в виде двухфазной смеси в реактор, с тем чтобы дополнительно использовать энтальпию испарения для охлаждения

реагирующего газа.

В газофазных реакторах с кипящим слоем целесообразно работать при давлениях 0,1-10 МПа, предпочтительно 0,5-8 МПа и особенно 1,0-3 МПа. Кроме того, необходимость охлаждения зависит от температуры (со)полимеризации в кипящем слое. В способе данного изобретения лучше работать при температурах 30-160°C, особенно предпочтительно 65-125°C, причем температуру в верхней части этого интервала устанавливают для получения сополимеров высокой плотности, а температуру в нижней части этого интервала предпочтительно устанавливать для получения сополимеров сравнительно низкой плотности.

Можно также использовать многосекционный реактор, в котором две зоны полимеризации связаны друг с другом и полимер пропускают по очереди много раз через эти две зоны, в которых можно поддерживать разные условия полимеризации. Такой реактор описан, например, в WO 97/04015 и WO 00/02929.

Разные или идентичные способы полимеризации можно при желании осуществлять последовательно с образованием каскада полимеризации. Также возможно параллельное расположение реакторов, реализующих два или более одинаковых или разных способов. Однако предпочтительно проводить полимеризацию только в одном реакторе.

Способ изобретения позволяет получать формованные полимерные композиции с особенно улучшенными свойствами. Предпочтительно, чтобы формованные композиции имели полидисперсность M_w/M_n примерно 4, более предпочтительно 5-50, особенно предпочтительно 7-35. Предпочтительно, чтобы скорость потока расплава при 190°C и загрузке 21,6 кг составляла предпочтительно 1-300 г/10 мин. При использовании катализаторов с разной способностью введения мономера в полимер содержание сомономера в полимерном продукте и в результате плотность в случае полимеризации этилена можно варьировать, изменяя долю соответствующего полимерного компонента.

Важной областью применения бимодальных или полимодальных полиолефинов, в частности полиэтиленов, является изготовление напорных труб для транспортировки газа, для водопроводной воды и для сточных вод. Полиэтиленовые напорные трубы постепенно вытесняют металлические трубы. Для такого применения важен очень долгий срок службы трубы без старения и ломкости. Даже небольшие дефекты или царапины на напорной трубе могут расти даже при низких давлениях и приводить к разломам, и этот процесс может ускоряться под действием высоких температур и/или агрессивных химических веществ. Поэтому чрезвычайно важно по возможности максимально уменьшить число и размер дефектов в трубе, например пятен или «белых пятен».

Можно также изготавливать пленки с низким содержанием дефектов и очень большой механической прочностью, легко поддающиеся обработке. Используемые модифицирующие добавки, согласно данному изобретению, обладают кроме того таким свойством, что они не влияют на органолептические свойства продуктов и поэтому особенно пригодны для применения в медицине и в пищевой промышленности.

Получение продуктов в реакторе уменьшает потребление энергии, не требует

последующего смешения и упрощает регулирование молекулярно-массового распределения и молекулярных масс различных полимерных компонентов. Кроме того, достигается хорошее перемешивание полимера.

Действие модифицирующих добавок, используемых согласно данному изобретению, будет далее проиллюстрировано с помощью чертежа, но этот пример не ограничивает данное изобретение.

На чертеже показано типичное молекулярно-массовое распределение полимера, полученного в присутствии гибридного катализатора. Максимум на кривой обусловлен высокомолекулярным полимерным компонентом, в то время как левое плечо обусловлено низкомолекулярным полимерным компонентом. Приведенное распределение получено с помощью гибридного катализатора, содержащего в качестве компонентов катализатора бисиминный комплекс железа формулы (V) и гафноцен.

Сплошная линия показывает распределение без модифицирующих добавок. При добавлении воды селективно понижается активность железо-бисиминного катализатора и левое плечо уменьшается, а максимум возрастает, т.к. количество низкомолекулярного компонента уменьшается по сравнению с количеством высокомолекулярного полимерного компонента. Пунктирная кривая показывает распределение после добавления воды. Молярные массы и молекулярно-массовое распределение полимерных компонентов изменяется лишь незначительно, о чем говорит неизменившееся положение кривой.

Параметры, используемые в данной патентной заявке, были определены следующим образом:

Предельная вязкость [дл/г]

Определение предельной вязкости η , которая является предельной вязкостью при экстраполяции концентрации полимера к нулю, проводят на автоматическом вискозиметре Ubbelohde (Lauda PVS 1) с использованием декалина в качестве растворителя при 135°C согласно ISO 1628.

Ширина молекулярно-массового распределения.

Анализ методом гель-проникающей хроматографии проводили при 140°C в 1,2,4-трихлорбензоле на приборе Waters 150C GPC. Данные обрабатывали с помощью программы Win-GPC от HS-Entwicklungsgesellschaft fur wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Колонки калибровали с помощью полиэтиленовых стандартов с молярными массами от 100 до 10^7 г/моль. Определяли средние по массе молярные массы (M_w) и численные средние молярные массы (M_n) полимеров и соотношение средней массы и численной средней массы (M_w/M_n).

Плотность и содержание сомономера.

Плотность и содержание сомономера определяли методом ИК-спектроскопии. Регистрировали ИК-спектры пленок толщиной 0,1 мм, полученных прессованием при 180°C в течение 15 мин. Корреляцию ИК-спектров с плотностью полимерных образцов получали путем химической калибровки относительно полимерных стандартов, плотность которых была определена методом поплавка согласно ISO 1183. Корреляцию ИК-спектров с содержанием сомономера в образцах полимеров получали путем химической калибровки по полимерным стандартам, в которых содержание гексена было заранее определено из спектров ЯМР. Для измерения ЯМР-спектров полимерные стандарты помещали в трубки в инертном газе и трубки запаивали. Сигналы растворителя, химический сдвиг которых был преобразован в химический сдвиг относительно TMS, служил внутренним стандартом для ЯМР

спектров ^1H и ^{13}C .

Число разветвлений/1000 атомов углерода определяли методом ЯМР ^{13}C , как это описано у James C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989), и полученные значения рассчитаны на общее содержание CH_3 -групп/1000 атомов углерода.

Температура плавления.

Температуру плавления T_m определяли методом ДСК согласно ISO 3146: проводили первое нагревание со скоростью 20°C в минуту до температуры 200°C , затем следовала динамическая кристаллизация при скорости охлаждения 20°C в минуту до температуры 25°C , после чего повторное нагревание со скоростью 20°C в минуту обратно до температуры 200°C . При этом температура плавления является температурой, при которой на кривой зависимости энтальпии от температуры при втором нагревании появляется максимум.

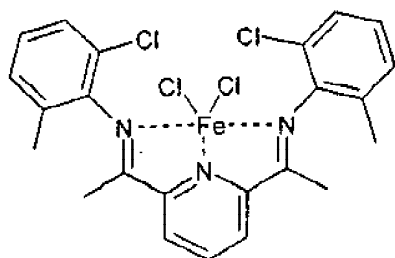
В настоящую патентную заявку включено ссылкой содержание приведенных выше материалов. Если не указано иное, количества и соотношения везде даны в единицах массы.

Примеры

Все синтезы и полимеризацию проводили в атмосфере аргона.

Пример 1

Получение 2,6-бис[1-(2-хлор,6-метилфенилимино)этил]пиридин-железо(II) хлорида



2,6-Бис[1-(2-хлор,6-метилфенилимино)этил]пиридин получали, как описано в примере 2 в WO 98/27124, вводили в реакцию с хлоридом железа (II) согласно способу примера 8 в WO 98/27124 и получали хлорид 2,6-бис[1-(2-хлор,6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II).

Пример 2

Приготовление нанесенного гибридного катализатора

Sylorol 2107 (высушенный с распылением силикагель от Grace, Worms) прокалили при 600°C в токе азота в течение 6 час.

Смесь 632 мг (1,042 ммоль) хлорида 2,6-бис[1-(2-хлор,6-метилфенилимино)этил]пиридинжелеза(II), 4,38 г (8,903 ммоль) бис(*n*-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорида (от Crompton) и 188 мл МАО (метиалюмоксан; 4,75 М в толуоле от Crompton; 895 ммоль) перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем добавили при перемешивании к 147,9 г предварительно обработанного силикагеля и затем смесь перемешивали при комнатной температуре еще 2 час. Мольное соотношение $(\text{Fe}+\text{Hf}):\text{Al}$ было равно 1:90. Полученное твердое вещество высушили при пониженном давлении до сыпучего состояния. Получили 310,4 г твердого катализатора, который содержал еще 34 мас.% растворителя.

Примеры 3-5

Полимеризация в 1 л стальном автоклаве

Пример 3

70 г грубого порошка полиэтилена с размерами частиц >1 мм (ситовая фракция; прогрет при 80°C и пониженном давлении в течение 6 час и выдержан в аргоне) помещали в заполненный аргонем 1л стальной автоклав. Добавили 150 мг

изопренилалюминия (IPRA; 100 мг/мл IPRA в гептане; от Crompton) и 14 мл гептана. После перемешивания в течение 5 мин добавили 150 мг твердого катализатора, приготовленного в примере 2, и промыли резервуар с катализатором и линии двумя мл гептана. Затем автоклав нагрели до 70°C, ввели аргон до давления 10 бар и подали этилен до давления 20 бар. Затем подачу мономера заменили на смесь этилена и газообразного 1-гексена, концентрация которого в этой смеси была равна 20 об.%. Внутреннее давление в реакторе поддерживали на уровне 20 бар в течение 1 час, дозируя этилен и 1-гексен. Затем мешалку остановили, прекратили подачу этилена, сбросили давление в реакторе и охладили до комнатной температуры. Полимер выгрузили из реактора, высушили при пониженном давлении и отделили от исходной загрузки просеиванием. Получили 63 г полиэтилена.

Другие данные по полимеризации приведены ниже в таблице 1.

Пример 4

Повторили процедуру примера 3, но после введения твердого катализатора и промывки линий дополнительно добавили в реактор 20 мг воды с гептаном с помощью микрошприца. Получили 49 г полиэтилена.

Другие данные по полимеризации приведены ниже в таблице 1.

Пример 5

Повторили процедуру примера 3, но после того, как давление подняли до 10 бар с помощью аргона, и перед введением этилена дополнительно ввели в реактор 22 мг CO₂. Для этой цели затвор заполнили нужным количеством газообразного CO₂ и напустили CO₂ в автоклав с помощью этилена. Получили 36 г полиэтилена.

Другие данные по полимеризации приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1								
Оп.	Модиф. добав.	Модиф. добав. [мг]	Производительность [г РЕ/г кат.]	η [дл/г]	Плотн. [кг/м ³]	Гексен [мас.%]	$M_w/10^3$ [г/моль]	M_w/M_n
3	нет	0	420	2,58	951,3	4,9	139	15,2
4	Вода	20	319	3,19	922,5	8,8	284,4	18,8
5	CO ₂	22	230	0,91 7	961,0	1	47,3	6,6

Сравнение примеров 4 и 3 показывает, что добавление воды приводит к значительному увеличению вязкости и M_w , т.е. селективно уменьшает долю низкомолекулярного компонента. Очень малое введение сомономера в низкомолекулярный компонент, которое обусловлено по-видимому железным катализатором, одновременно ведет к резкому уменьшению плотности, т.к. плотность коррелирует с содержанием сомономера.

С другой стороны, введение диоксида углерода вызывает противоположный эффект. Вязкость и M_w резко уменьшаются, а плотность значительно возрастает, т.к. активность высокомолекулярного компонента селективно понижается.

Хотя в обоих случаях количество использованной модифицирующей добавки очень сильно дезактивирует компонент катализатора, который чувствителен к соответствующей модифицирующей добавке, наблюдается сравнительно слабое влияние на общую производительность. Это подчеркивает высокую селективность модифицирующих добавок согласно данному изобретению, т.к. обычно используют

значительно меньшие концентрации.

Примеры 6 и 7

Непрерывная газофазная полимеризация

В непрерывно работающем газофазном реакторе с кипящим слоем получали этилен-гексеновые сополимеры при составе газа 50 об. % этилена, 0,3 об. % гексена и 5 об. % гексана, при давлении 20 бар и температуре реактора 100°C в присутствии твердого катализатора, приготовленного как в примере 2. В качестве инертного газа использовали азот (44 об. %). Кроме того, вводили 0,1 г/час триизобутилалюминия и 6 частей на млн. в расчете на количество выгруженного полимера (выход) Costelan AS 100 (H. Costenoble GmbH & Co. KG, Eschborn) в виде раствора в гексане. Скорость дозирования твердого катализатора составляла 4,0 г/час в примере 6 и 2,9 г/час в примере 7. В примере 7 дополнительно добавили 10 мол. частей на млн. воды в газообразном виде в расчете на выход, причем кроме того ввели влажный азот с содержанием воды 100 частей на млн.

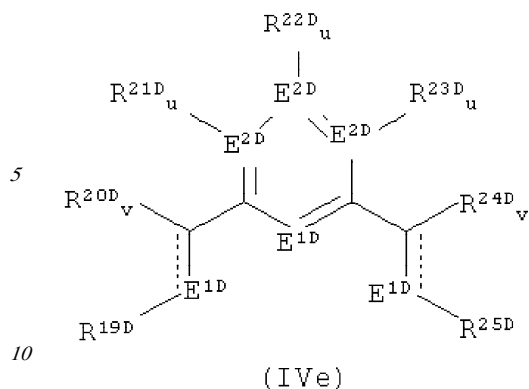
Результаты примеров 6 и 7 приведены в таблице 2.

Таблица 2									
Оп.	H ₂ O [ч. на млн.]	Выход [кг/ч]	Производ. [г РЕ/г кат.]	η [дл/г]	Плотность [кг/м ³]	MFR _{2.1} [г/10']	Об.плотн [кг/м ³]	M _w /10 ³ [г/моль]	M _w /M _n
6	0	5	1360	2,18	944,9	29,5	420	144,4	10,1
7	10	4	1220	2,42	943,6	17,0	390	167,7	10,8

Из сравнения примеров 6 и 7 видно, что в результате введения воды относительное количество низкомолекулярного полимерного компонента без сомомера в виде доли от всего полимера уменьшается, что следует из общих свойств полимера - большей величине M_w и большей внутренней вязкости и также более низких значений MFR и плотности. Кроме того, из таблицы 2 видно, что данный способ позволяет тонко регулировать соотношение компонентов вплоть до процентов. Поэтому это не только демонстрирует тот факт, что данный способ, как следует из примеров 4 и 5, пригоден для селективного воздействия на заметное изменение массовой доли компонентов полимера, но также позволяет тонко регулировать соотношение компонентов при непрерывном способе. С помощью способа данного изобретения в присутствии гибридных катализаторов можно получать продукт с заданными свойствами и регулировать их в очень узком интервале.

Формула изобретения

1. Способ получения олефиновых полимеров, включающий полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина в присутствии каталитической системы с получением полимера, содержащего по меньшей мере высокомолекулярный полимерный компонент и низкомолекулярный полимерный компонент, в присутствии воды в количестве 2-100 мол. ч. на млн. или диоксида углерода в количестве 2-100 мол. ч. на млн. в каждом случае в расчете на всю реакционную смесь, причем каталитическая система включает по меньшей мере два разных компонента катализатора и по меньшей мере один компонент катализатора представляет собой комплекс переходного металла, выбранного из Fe, Co, Ni, Pd и Pt, и по меньшей мере один лиганд общей формулы (IVe)



атомы E^{1D} каждый означает азот,

атомы E^{2D} каждый означает углерод,

15 R^{19D} и R^{25D} каждый независимо один от другого представляет собой арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{19D} и R^{25D} могут быть также замещены галогенами или группой, содержащей O,

20 R^{20D} - R^{24D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-NR^{26D}_2$, $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{20D} - R^{25D} могут
25 быть также замещены галогенами, и/или два геминальных или вицинальных радикала R^{20D} - R^{25D} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла,

радикалы R^{26D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{20} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил или арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, и два радикала R^{26D} могут также соединяться с
30 образованием пяти- или шестичленного цикла,

и равен 1,

35 индексы v каждый равен 1, притом, что связь между углеродом, который связан с одним радикалом, и соседним элементом E^{1D} является двойной.

2. Способ по п.1, в котором R^{19D} и R^{25D} каждый независимо один от другого представляет собой арилалкил с 1 атомом углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{19D} и R^{25D} могут
40 быть также замещены галогенами,

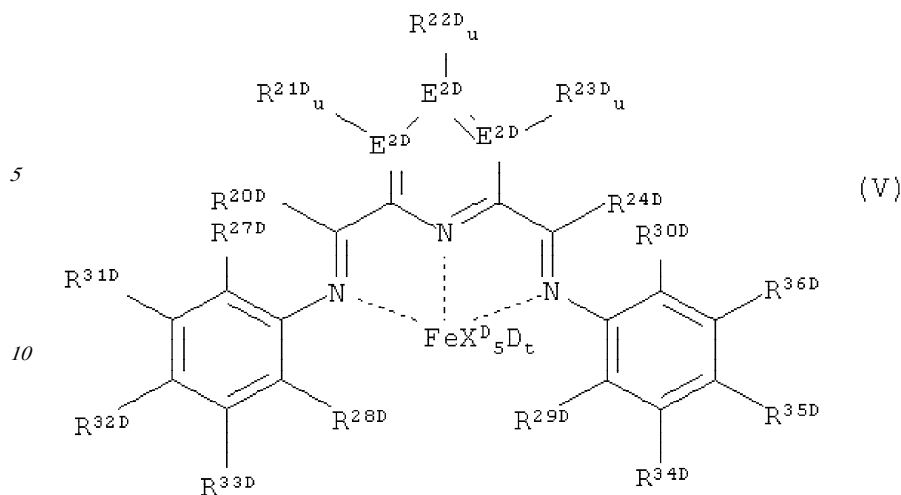
R^{20D} и R^{24D} каждый представляет собой C_1 -алкил,

R^{21D} - R^{23D} каждый означает водород.

45 3. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один компонент катализатора является комплексом по меньшей мере одного лиганда формулы (IVe) с Fe, Co или Ni.

4. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один компонент катализатора является координационным соединением переходного металла общей формулы (V),

R



в котором атомы E^{2D} каждый представляет собой углерод,

R^{20D} и R^{24D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, $-NR^{26D}_2$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{20D} и R^{24D} могут быть также замещены галогенами,

R^{21D} - R^{23D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, галоген, $-NR^{26D}_2$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{21D} - R^{23D} могут быть также замещены галогенами, и/или два соседних радикала R^{21D} - R^{23D} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла, и равен 1,

R^{27D} - R^{30D} каждый независимо один от другого представляет собой C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, галоген, $-NR^{26D}_2$ или $-OR^{26D}$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{27D} - R^{30D} могут быть также замещены галогенами, R^{31D} - R^{36D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, C_2 - C_{22} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, галоген, $-NR^{26D}_2$, $-OR^{26D}$ или $-SiR^{26D}_3$, где органические радикалы R^{31D} - R^{36D} могут быть также замещены галогенами, и/или два соседних радикала R^{31D} - R^{36D} могут также соединяться с образованием пяти-, шести- или семичленного цикла,

радикалы X^D каждый независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, йод, водород, C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_6 - C_{40} -арил, арилалкил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, и радикалы X^D могут при возможности соединяться друг с другом,

радикалы R^{26D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 - C_{20} -алкил, C_2 - C_{20} -алкенил, C_6 - C_{20} -арил, алкиларил с 1-10 атомами углерода в алкильном радикале и 6-20 атомами углерода в арильном радикале, где органические радикалы R^{26D} могут быть также замещены галогенами или азот- и

кислородсодержащими группами, и два радикала R^{26D} могут также соединяться с образованием пяти- или шестичленного цикла,

s равен 1, 2, 3 или 4,

D представляет собой незаряженный донор и

t равен 0-4.

5. Способ по п.4, где R^{20D} и R^{24D} каждый представляет собой C_1 -алкил, и R^{21D} - R^{23D} каждый представляет собой водород, R^{27D} - R^{30D} каждый независимо один от другого представляет собой C_1 -алкил или галоген, R^{31D} - R^{36D} каждый независимо один от другого представляет собой водород, C_1 -алкил или галоген, радикалы X^D каждый независимо один от другого представляет собой фтор, хлор, бром, йод, водород, C_{10} -алкил, и s равен 2.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором содержание сомомера в высокомолекулярном полимерном компоненте и низкомолекулярном полимерном компоненте различается по меньшей мере на 30%.

7. Способ по любому из пп.1-5, в котором каталитическая система включает компонент катализатора, содержащий цикlopентадиенильный лиганд.

8. Способ по п.7, в котором компонент катализатора содержит титан, цирконий или гафний, в качестве переходного металла.

9. Способ по п.8, в котором компонент катализатора содержит цирконий или гафний.

10. Способ по любому из пп.1-5, 8, 9, в котором компоненты катализатора применяют в полимеризации в нанесенном виде или в виде твердых веществ.

11. Способ по любому из пп.1-5, 8, 9, в котором соотношение фракций высокомолекулярного полимерного компонента и низкомолекулярного полимерного компонента составляет 5-95 мас. %.

12. Способ по любому из пп.1-5, 8, 9, в котором полимеризацию проводят в газовой фазе или в суспензии.

13. Способ регулирования соотношения высокомолекулярного полимерного компонента и низкомолекулярного полимерного компонента в способе по п.1, который включает полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина при температуре 50-130°C и давлении 0,1-150 МПа в присутствии каталитической системы, включающей по меньшей мере два разных компонента катализатора, в котором используют диоксид углерода в количестве 2-100 мол. ч. на 1 млн для уменьшения доли высокомолекулярного полимерного компонента или воду в количестве 2-100 мол. ч. на 1 млн для уменьшения доли низкомолекулярного полимерного компонента, причем количества мол. ч. на 1 млн рассчитаны в каждом случае на всю реакционную смесь.

14. Способ регулирования соотношения высокомолекулярного полимерного компонента и низкомолекулярного полимерного компонента в олефиновом полимере с применением способа регулирования по п.13, включающий

определение соотношения высокомолекулярного полимерного компонента и низкомолекулярного полимерного компонента в полимерном продукте,

расчет количества диоксида углерода, необходимого для получения заданного соотношения, когда определенное соотношение выше заданного, или расчет количества воды, необходимого для достижения заданного соотношения, когда определенное соотношение ниже заданного,

введение рассчитанного количества воды или диоксида углерода в реакционную

смесь.

15. Способ по п.14, в котором соотношение высокомолекулярного полимерного компонента и низкомолекулярного полимерного компонента определяют методом ЯМР-спектроскопии.

5 16. Применение диоксида углерода в способе по п.1 для понижения соотношения высокомолекулярного компонента и низкомолекулярного компонента в олефиновом полимере в ходе полимеризации по меньшей мере одного α -олефина в присутствии каталитической системы, содержащей компонент катализатора на основе железа или
10 кобальта и компонент катализатора, содержащий циклопентадиенильный лиганд.

17. Применение воды в способе по п.1 для увеличения соотношения высокомолекулярного компонента и низкомолекулярного компонента в олефиновом полимере в ходе полимеризации по меньшей мере одного α -олефина в присутствии каталитической системы, содержащей компонент катализатора на основе железа или
15 кобальта и компонент катализатора, содержащего циклопентадиенильный лиганд.

20

25

30

35

40

45

50

