



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 210/16 (2006.01); C08F 4/65916 (2006.01); C08F 4/65912 (2006.01); C08F 4/65925 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015104738, 14.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.06.2013

Дата регистрации:
19.02.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.07.2012 US 61/671,525

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2016 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 19.02.2018 Бюл. № 5

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.02.2015

(86) Заявка РСТ:
US 2013/045938 (14.06.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/011357 (16.01.2014)

Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

ХУССЕЙН Ф. Дейвид (US),
ЗИЛКЕР Даниел П. (US),
КЭНН Кевин Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЮНИВЕЙШН ТЕКНОЛОДЖИЗ, ЛЛК
(US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2012/074709 A1, 07.06.2012. EP
1234837 A1, 28.08.2002. RU 2179558 C2,
20.02.2002. US 5852143 A, 22.12.1998.

(54) УВЕЛИЧЕННОЕ ОТНОШЕНИЕ ИНДЕКСОВ РАСПЛАВА ДЛЯ ПОЛИМЕРА ПУТЕМ ЗАГРУЗКИ
КАТАЛИЗАТОРА НА ПОДЛОЖКЕ, НАСЫЩЕННОГО ВЫБРАННЫМ ЖИДКИМ АГЕНТОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения сополимеров этилена с альфа-олефином. Способ включает загрузку в реактор для газофазной полимеризации каталитической системы, которая включает гафноцен на подложке, содержащий поры, насыщенные выбранным жидким углеводородом, содержащим не менее 12 атомов углерода и активирующий реагент. Затем этилен и альфа-олефин взаимодействует с металлоценом

на подложке в реакторе для газофазной полимеризации с получением сополимера этилена с альфа-олефином. Сополимер имеет плотность менее 0,93 г/см³, индекс расплава (I₂) - менее 2 дг/мин, отношение индексов расплава (I₂₁/I₂) - не менее 28. Технический результат - улучшение активности катализатора для получения полимеров с улучшенными характеристиками. 13 з.п. ф-лы, 2 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08F 210/16 (2006.01); *C08F 4/65916* (2006.01); *C08F 4/65912* (2006.01); *C08F 4/65925* (2006.01)(21)(22) Application: **2015104738, 14.06.2013**(24) Effective date for property rights:
14.06.2013Registration date:
19.02.2018

Priority:

(30) Convention priority:
13.07.2012 US 61/671,525(43) Application published: **27.08.2016 Bull. № 24**(45) Date of publication: **19.02.2018 Bull. № 5**(85) Commencement of national phase: **13.02.2015**(86) PCT application:
US 2013/045938 (14.06.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/011357 (16.01.2014)Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**KHUSSEJN F. Dejvid (US),
ZILKER Daniel P. (US),
KENN Kevin Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

YUNIVEJSHN TEKNOLODZHIZ, LLK (US)**(54) INCREASED RATIO OF MELT INDEXES FOR POLYMER BY LOADING CATALYST ON SUBSTRATE SATURATED BY SELECTED LIQUID AGENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes charging a reactor for the gas-phase polymerization catalytic system, which includes hafnocene on a substrate containing pores saturated with the selected liquid hydrocarbon containing at least 12 carbon atoms and an activating reagent. Then, ethylene and alpha-olefin are reacted with metallocene on a substrate in the gas-phase

polymerization reactor to obtain an ethylene/alpha-olefin copolymer. The copolymer has a density of less than 0.93 g/cm³, the melt index (I₂) - less than 2 dg/min, the ratio of melt indexes (I₂₁/I₂) - not less than 28.

EFFECT: improving the activity of the catalyst to produce polymers with improved characteristics.

14 cl, 2 tbl, 4 ex

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В промышленности полиолефинов обращают большое внимание на разработку новых и улучшенных металлоценовых каталитических систем, разработку каталитических систем для получения новых полимеров, на улучшение удобства использования или обрабатываемости каталитических систем и на повышение производительности катализатора. Условия в реакторе и катализатор, использующийся при полимеризации, могут повлиять на многие физические и химические характеристики полимера, в том числе включая молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, распределение состава, степень кристалличности и температуру плавления и содержание экстрагируемых веществ (например, экстрагируемых гексанов). Условия в реакторе и катализатор, использующийся при полимеризации, также могут повлиять на обрабатываемость полученного полимера. Обрабатываемость полимера означает способность проведения экономичного способа и обеспечение однородной формы полимера. Обрабатываемость включает такие элементы, как легкость течения полимера, прочность расплава и отсутствие деформации экструдата. Конечные потребители приветствуют небольшие изменения механических характеристик и возможности изменения обработки полимера.

В дополнение к регулированию различных параметров реактора и реагента, которые можно изменять в производстве, характеристики полимерного продукта также могут меняться при изменении состава и структуры катализатора. Атом металла и лиганды (пи-связанные фрагменты), образующие металлоценовый комплекс, могут влиять на характеристики образовавшегося полимерного продукта. Структура подложки, количество функциональных групп на подложке (таких как группы -ОН на диоксиде кремния), количество активатора и количество предварительно пропитанного катализатора также могут повлиять на полученный продукт.

Недавние успехи в полимеризации и катализе привели к возможности получения многих новых полимеров, обладающих улучшенными физическими и химическими характеристиками, применимых в самых различных высококачественных продуктах и областях. Независимо от этих технологических успехов в промышленности полиолефинов, все еще остаются общие затруднения, а также новые задачи. Поэтому необходимы улучшенные катализаторы, которые обладают улучшенной активностью и дают полимерные продукты, которые обладают улучшенными характеристиками. Согласно изобретению было установлено, что на рабочие характеристики катализатора и характеристики полученного полимерного продукта могут повлиять методика доставки катализатора в систему для газофазной полимеризации.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем изобретении раскрыты способы получения сополимеров этилена с альфа-олефином. Способ может включать загрузку каталитической системы, содержащей металлоцен на подложке, обладающей порами, насыщенными выбранным жидким агентом, в реактор для газофазной полимеризации и взаимодействие этилена и альфа-олефина с металлоценом на подложке в реакторе для газофазной полимеризации с получением сополимера этилена с альфа-олефином. Предпочтительно, если металлоценом на подложке является гафноценовый катализатор на подложке. Сополимер этилена с альфа-олефином может обладать плотностью, равной менее 0,93 г/см³, индексом расплава (I_2), равным менее 2 дг/мин, и отношением индексов расплава (I_{21}/I_2), равным не менее 28.

Жидкий агент можно выбрать так, чтобы эффективно регулировать профили

температуры катализатора и/или взаимодействие катализатор-мономер во время начального периода нагревания, когда катализатор в начале вводят в реактор. Такой выбор может привести к эффективному воздействию на характеристики полученного катализатора и/или характеристики полимера.

Другие объекты и преимущества способов, описанных в настоящем изобретении, станут понятными из последующего описания и прилагаемой формулы изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем изобретении раскрыты способы получения сополимеров этилена с альфа-олефином. Способ может включать загрузку каталитической системы, содержащей металлоцен на подложке, такой как катализатор на основе гафния, обладающий порами, насыщенными выбранным жидким агентом, в реактор для газофазной полимеризации. "Насыщенные" при использовании в настоящем изобретении может дополнительно или альтернативно означать частично насыщенные, насыщенные а также пересыщенные или сверхпересыщенные, так что каталитическая система при объединении с выбранным жидким агентом может обладать характеристиками течения твердого или жидкого вещества. В некоторых вариантах осуществления катализатор может быть частично насыщенным выбранным жидким агентом; насыщенным в других вариантах осуществления; пере- или сверхпересыщенным в других вариантах осуществления. В некоторых вариантах осуществления смесь катализатор/выбранный жидкий агент может обладать характеристиками течения твердого вещества; в других вариантах осуществления характеристиками течения жидкого вещества.

Для оказания желательного воздействия на характеристики катализатора и/или характеристики полимерного продукта жидкий агент можно выбрать так, чтобы эффективно регулировать профили температуры катализатора и/или взаимодействие катализатор-мономер во время начального периода нагревания, когда катализатор в начале вводят в реактор.

Если сухой катализатор загружают в газофазный реактор, то начальная пиковая температура на активных центрах катализатора, а также градиент температуры по частице катализатора может увеличиваться до значения, когда они влияют на общую активность катализатора, когда он в начале взаимодействует с реагентами. Некоторые металлоценовые катализаторы также могут терять активность при высоких температурах. Однако, если катализатор насыщен выбранным жидким агентом, то начальная пиковая температура на каталитическом центре, а также градиент температуры могут снижаться при условиях проведения реакции, инертный жидкий агент вокруг частицы катализатора выступает в качестве поглотителя тепла. Это может быть приписано большей теплопроводности жидкости и меньшей скорости диффузии этилена в жидкости.

Хотя можно лишь высказывать гипотезы и реальном механизме, согласно изобретению неожиданно было установлено, что использование выбранного жидкого агента приводит к получению полимерного продукта, обладающего значительно увеличенными отношениями индексов расплава по сравнению со случаем загрузки того же катализатора в виде сухой каталитической системы в газофазный реактор при в основном эквивалентных условиях проведения реакции. При использовании в настоящем изобретении в основном эквивалентные относятся к условиям, при которых находится реакционная смесь, таким как температура, давление, содержание водорода, содержание сомономера и другие переменные, характеризующиеся статистически незначимым отклонением. Например, реактор может обладать назначенной температурой, равной 77°C, тогда как регулирование системы может привести к средней температуре реактора,

равной примерно 76,7°C для одного эксперимента и к средней температуре реактора, равной примерно 77,3°C для сравнительного эксперимента. Специалист в данной области техники может понимать, что в общей схеме регулирования реактора, такое отклонение не является статистически незначимым с точки зрения характеристик

полученного полимера, таких как отношение индексов расплава.

В качестве примера влияния отношения индексов расплава отметим, что, если металлоценовую (соответственно гафноценовую) каталитическую систему загружают в сухом виде, то температуру реакции полимеризации можно установить равной T1, например, чтобы поддерживать отношение индексов расплава при целевом значении, равном примерно 28. При этой температуре получение полимера в газофазном реакторе ограничено способностью отводить тепло при скорости получения, равной PR1. Однако если этот же катализатор загружают насыщенным выбранным жидким агентом, в соответствии со способами, описанными в настоящем изобретении, отношение индексов расплава полимера увеличивается и это допускает повышение температуры реактора при сохранении значения отношения индексов расплава, равного не менее 28. Это повышение температуры, в свою очередь, приводит к усилению способности отвода тепла из реактора и таким образом обеспечивает более значительную производительность реактора, т.е. скорость получения, превышающую PR1.

Жидкий агент можно выбрать так, чтобы уменьшить скорость повышения температуры металлоцена на подложке, такого как гафноцен, после введения катализатора в реактор (т.е. на начальной стадии взаимодействия после введения в реактор) по сравнению с таким же металлоценом на подложке, таким как гафноцен, загруженным в реактор в виде системы сухих частиц. Градиент температуры вокруг частицы катализатора можно изменить, в частности, например, путем вытеснения и/или испарения выбранного жидкого агента, постепенного растворения жидкого агента в газовой фазе и/или ограниченного переноса мономера к каталитически активным центрам.

Таким образом, более низкая температура катализатора может привести к получению полимерного продукта, обладающего более значительным отношением индексов расплава на начальных стадиях полимеризации, и может привести к получению конечного полимерного продукта, характеризующегося статистически значимым отклонением отношения индексов расплава. Например, загрузка металлоценового катализатора, такого как гафноцен, например, бис(н-пропилциклопентадиен) диметилгафний с метилалюмоксаном на подложке из диоксида кремния, обладающего порами, насыщенными выбранным жидким агентом, может привести к получению сополимера этилена с альфа-олефином, обладающего отношением индексов расплава, не менее, чем на 10% превышающим значение для сополимера этилена с альфа-олефином, полученного при использовании такого же металлоцена на подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при в основном эквивалентных условиях проведения реакции. В качестве другого примера отметим, что загрузка металлоценового катализатора, такого как гафноцен, обладающего порами, насыщенными выбранным жидким агентом, может привести к получению сополимера этилена с альфа-олефином, обладающего отношением индексов расплава, находящимся в диапазоне от примерно 32 до примерно 36 или более, тогда как сополимер этилена с альфа-олефином, полученный при использовании такого же металлоцена на подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при в основном эквивалентных условиях проведения реакции может привести лишь к отношению индексов расплава, находящимся в диапазоне от примерно 28 до примерно 30. В другом примере сополимер

этилена с альфа-олефином может обладать отношением индексов расплава, не менее, чем на 2 единицы превышающим значение для сополимера этилена с альфа-олефином, полученного с использованием того же гафноцена на подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при эквивалентных условиях проведения реакции.

5 Таким образом, жидкий агент можно выбрать так, чтобы изменить кинетический профиль каталитически активных центров на металлоцене на подложке, таком как гафноцен, на начальной стадии взаимодействия после введения в реактор по сравнению со случаем использования такого же металлоцена на подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц. Кинетический профиль также можно изменить путем
10 повышения температуры и вызванного этим изменения характеристик разрушения частицы катализатора во время полимеризации.

Таким образом, влияние выбранного жидкого агента на отношение индексов расплава полимерного продукта при эквивалентных условиях проведения реакции может позволить оператору повысить температуру проведения реакции с получением полимера,
15 обладающего эквивалентным отношением индексов расплава. Это повышение температуры реактора может привести к одновременному повышению производительности реактора. Например, жидкий агент можно выбрать так, чтобы получить сополимер этилена с альфа-олефином, обладающий отношением индексов расплава, в основном равным обеспеченному с помощью такого же гафноцена на
20 подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при получении при температуре, не менее чем на 2°C более высокой, или не менее чем на 3°C более высокой, чем в случае системы сухих частиц при в основном эквивалентных условиях проведения реакции.

Гафноцен на подложке может характеризоваться производительностью катализатора, не менее, чем на 10% превышающей производительность того же гафноцена на
25 подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при эквивалентных условиях проведения реакции.

Хотя влияние, которое может оказывать выбранный жидкий агент на металлоценовый катализатор на подложке, может проявляться независимо от характеристик целевого
30 полимера, статистически значимое влияние может быть более значительным для полиэтиленов, обладающих меньшей плотностью, или для полиэтиленов конкретных марок. Например, для подлежащей обрабатываемости обычно желательно отношение индексов расплава, равное не менее 28, для полиэтиленов низкой плотности, предназначенных для экструзии или изготовления пленок. В отличие от этого
35 полиэтилены высокой плотности могут обладать целевым отношением индексов расплава, равным примерно 20. Таким образом, преимущества, обусловленные использованием выбранного жидкого агента, могут быть более значительными, когда целевой сополимер этилена с альфа-олефином обладает целевым индексом расплава, равным менее 2 дг/мин, целевым отношением индексов расплава, равным не менее 28,
40 и целевой плотностью, равной менее примерно 0,93 г/см³.

Сополимер этилена с альфа-олефином может обладать индексом расплава (I_2), равным менее 2 дг/мин. В некоторых вариантах осуществления сополимер этилена с альфа-олефином может обладать индексом расплава, находящимся в диапазоне от
45 примерно 0,5 дг/мин до примерно 1,5 дг/мин, или в диапазоне от примерно 0,8 дг/мин до примерно 1,2 дг/мин, или в диапазоне от примерно 0,9 дг/мин до примерно 1,1 дг/мин, или в диапазоне от примерно 0,9 дг/мин до примерно 1 дг/мин. При использовании в настоящем изобретении индекс расплава означает I_2 , что представляет собой скорость

потока расплавленного полимера при 190°C, который протекает через мундштук диаметром 2 мм и длиной 8 мм под влиянием поршня, нагруженного массой, равной 2,16 кг, в соответствии со стандартом ASTM D-1238-E.

5 Сополимер этилена с альфа-олефином может обладать отношением индексов расплава, равным не менее 28. В некоторых вариантах осуществления сополимер этилена с альфа-олефином может обладать отношением индексов расплава, равным не менее 32 или не менее 35. Отношение индексов расплава может указывать на характеристики обработки расплава полимера и является отношением I_{21} сополимера к I_2 . I_{21} Означает индекс расплава интенсивного потока, который представляет собой
10 скорость потока расплавленного полимера при 190°C, который протекает через мундштук диаметром 2 мм и длиной 8 мм под влиянием поршня, нагруженного массой, равной 21,6 кг, в соответствии со стандартом ASTM D-1238-F.

Сополимер этилена с альфа-олефином может обладать плотностью, равной менее
15 примерно 0,93 г/см³. В некоторых вариантах осуществления сополимер этилена с альфа-олефином может обладать плотностью, находящейся в диапазоне от примерно 0,900 г/см³ до примерно 0,927 г/см³. Плотность можно измерить в соответствии со стандартом ASTM D-792.

Сополимер этилена с альфа-олефином может обладать отношением отношения
20 индексов расплава к индексу расплава, составляющим не менее 33:1.

Как отмечено выше, для выбранного жидкого агента желательно, чтобы он обладал пролонгированным или статистически значимым периодом, в течение которого частица катализатора дает полимерный продукт, обладающий структурой, которая отличается от полученной, когда температура катализатора достигает равновесного значения.
25 Таким образом, выбранные жидкие агенты, соответствующие вариантам осуществления, могут включать углеводород или смесь углеводородов, таких как линейный, разветвленный или циклический углеводород, предпочтительно насыщенный или нереакционноспособный при условиях полимеризации, содержащий не менее 12, 15, 18, 20, 30 или 40, или большее количество атомов углерода. В других вариантах
30 осуществления в качестве выбранного жидкого агента можно использовать очищенное минеральное масло, такое как минеральное масло HYDROBRITE 380 (выпускающееся фирмой Sonneborn, Inc, Mahwah, NJ). Частицы катализатора, обладающие порами, насыщенными выбранным жидким агентом, можно загружать в реактор для газофазной полимеризации с использованием системы любого типа, подходящей для
35 транспортировки катализатора, и она может зависеть от степени насыщения или пересыщения, при которой используют жидкий агент, что должен понимать специалист с общей подготовкой в данной области техники.

Жидкие агенты, перечисленные выше, могут оказывать разное влияние на каталитические системы в зависимости от молекулярной массы, температуры кипения,
40 вязкости и других конкретных характеристик жидкого агента. В соответствии с этим, жидкий агент можно выбрать так, чтобы обеспечить желательное влияние на характеристики полимерного продукта, так чтобы обеспечить выбранное или желательное влияние на отношение индексов расплава для такого же катализатора, загруженного в виде сухой каталитической системы в реактор для газофазной
45 полимеризации.

Как указано выше, применение выбранного жидкого агента может быть благоприятным при использовании вместе с металлоценом на подложке, таким как различные металлоцены, описанные выше. Однако в некоторых предпочтительных

вариантах осуществления выбранный жидкий агент можно использовать вместе с гафноценом на подложке, выбранным из группы, включающей: бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(н-пентилциклопентадиенил)гафний X_n , (н-пропилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис[(2-триметилсилилэтил)циклопентадиенил]гафний X_n , бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафний X_n , диметилсилилбис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n , диметилсилилбис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(1-н-пропил-2-метилциклопентадиенил)гафний X_n , (н-пропилциклопентадиенил)(1-н-пропил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n ; где X_n выбран из группы, включающей ионы галогенов, гидриды, C_1 - C_{12} -алкилы, C_2 - C_{12} -алкенилы, C_6 - C_{12} -арилы, C_7 - C_{20} -алкиларилы, C_1 - C_{12} -алкоксилы, C_6 - C_{16} -арилоксилы, C_7 - C_{18} -алкиларилоксилы, C_1 - C_{12} -фторалкилы, C_6 - C_{12} -фторарилы и C_1 - C_{12} -содержащие гетероатом углеводороды и их замещенные производные, где X_n является таким, как описано выше. В некоторых вариантах осуществления гафноценом может быть бис(н-пропилциклопентадиен)диметилгафний с метилалюмоксаном на подложке из диоксида кремния.

Альфа-олефин, использующийся в комбинации с этиленом для получения сополимера этилена с альфа-олефином, может включать пропилен, бутен, гексен, октен или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления альфа-олефин выбран из группы, включающей гексен и октен.

Металлоценовые каталитические соединения

Металлоценовые каталитические соединения, применимые в вариантах осуществления настоящего изобретения, могут включать "полусэндвичевые" и "полностью сэндвичевые" соединения, содержащие один или большее количество лигандов "Cr" (циклопентадиенильные и лиганды, изообальные циклопентадиенильным), связанных по меньшей мере с одним атомом металла групп 3-12, и одну или большее количество отщепляющихся групп, связанных по меньшей мере с одним атомом металла. Ниже в настоящем изобретении эти соединения обозначаются, как "металлоцены" или "металлоценовые каталитические компоненты". Металлоценовый каталитический компонент может быть нанесен на материал подложки, как это дополнительно описано ниже, и может быть нанесен вместе с другим каталитическим компонентом или без него. Подходящие металлоцены могут включать описанные в патентах U.S. №№8084560 и 7579415.

Лиганды Cr представляют собой один или большее количество колец или кольцевых систем, по меньшей мере часть из которых включает пи-связанные системы, такие как циклоалкадиенильные лиганды и гетероциклические аналоги. Кольцо (кольца) или кольцевая система (системы) обычно содержит атомы, выбранные из группы, включающей атомы групп 13-16, и в конкретных типичных вариантах осуществления атомы, которые образуют лиганды Cr, выбраны из группы, включающей углерод, азот, кислород, кремний, серу, фосфор, германий, бор и алюминий и их комбинации, где углерод составляет не менее 50% элементов кольца. Например, лиганд(ы) Cr можно выбрать из группы, включающей замещенные и незамещенные циклопентадиенильные лиганды и лиганды, изообальные циклопентадиенильным, неограничивающие примеры которых включают циклопентадиенил, инденил, флуоренил и другие структуры. Другие неограничивающие примеры таких лигандов включают циклопентадиенил, циклопентафенантренил, инденил, бензинденил, флуоренил, октагидрофлуоренил,

циклооктатетраенил, циклопентациклододецен, фенантринденил, 3,4-бензофлуоренил, 9-фенилфлуоренил, 8-Н-циклопент[а]аценафтиленил, 7Н-дибензофлуоренил, индено [1,2-9]антрен, тиофеноинденил, тиофенофлуоренил, их гидрированные варианты (например, 4,5,6,7-тетрагидроинденил, или "H₄Ind"), их замещенные варианты (более

подробно описанные ниже) и их гетероциклические варианты.

Атом металла "М" металлоценового катализатора можно выбрать из группы, включающей атомы групп 3-12 и атомы группы лантанидов. Например, атом металла "М" можно выбрать из группы, включающей атомы групп 3-10; или можно выбрать из группы, включающей атомы Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir и Ni; или можно выбрать из группы, включающей атомы групп 4, 5 и 6; или можно выбрать из группы, включающей атомы Ti, Zr и Hf; им может быть Zr. Состояние окисления атома металла "М" может находиться в диапазоне от 0 до +7; или может равняться +1, +2, +3, +4 или +5; или может равняться +2, +3 или +4. Группами, связанными с атомом металла "М", являются такие, что соединения, описанные ниже в формулах и структурах, являются электронейтральными, если не указано иное. Лиганд (ы) Ср образуют по меньшей мере одну химическую связь с атомом металла М с образованием "металлоценового катализатора". Лиганды Ср отличаются от отщепляющихся групп, связанных с катализатором, тем, что они не сильно подвержены к вступлению в реакции замещения/отщепления.

Подходящие металлоценовые каталитические компоненты могут включать описываемые формулой (I):



где М является таким, как описано выше; каждый Х химически связан с М; каждая группа Ср химически связана с М; и n равно 0 или является целым числом, равным от 1 до 4, или равно 1 или 2.

Лиганды, в формуле (I) обозначенные, как Ср^A и Ср^B, могут представлять собой одинаковые или разные циклопентадиенильные и лиганды, изообальные циклопентадиенильным, любой или оба из которых могут содержать гетероатомы и любой или оба из которых могут быть замещены группой R. Например, Ср^A и Ср^B можно независимо выбрать из группы, включающей циклопентадиенил, инденил, тетрагидроинденил, флуоренил и замещенные производные каждого из них.

Каждый Ср^A и Ср^B формулы (I) независимо может быть незамещенным или замещенным любым одним или комбинацией замещающих групп R. Неограничивающие примеры замещающих групп R, использующихся в структуре (I), а также заместителей кольца в структурах (Va-d), включают группы, выбранные из группы, включающей радикалы водорода, алкилы, алкенилы, алкинилы, циклоалкилы, арилы, ацилы, ароилы, алкоксины, арилоксины, алкилтиолы, диалкиламины, алкиламидопроизводные, алкоксикарбонилы, арилоксикарбонилы, карбамоилы, алкил- и диалкилкарбамоилы, ацилоксины, ациламинопроизводные, ароиламинопроизводные и их комбинации. Точнее, неограничивающие примеры алкильных заместителей R, связанные с формулами (I)-(Va-d), включают металльные, этильные, пропильные, бутильные, пентильные, гексильные, циклопентильные, циклогексильные, бензильные, фенильные, метилфенильные и трет-бутилфенильные группы и т.п., включая все их изомеры, например, трет-бутил, изопропил и т.п. Другие возможные радикалы включают замещенные алкилы и арилы, такие как, например, фторметил-, фторэтил-, дифторэтил-, йодпропил-, бромгексил-, хлорбензил- и гидрокарбильные замещенные

органометаллоидные радикалы, включая триметилсилил, триметилгермил, метилдиэтилсилил и т.п.; и галогенкарбилзамещенные органометаллоид радикалы, включая трис(трифторметил)силил, метилбис(дифторметил)силил, бромметилдиметилгермил и т.п.; и дизамещенные радикалы бора, включая диметилбор, например; и дизамещенные радикалы группы 15, включая диметиламин, диметилфосфин, дифениламин, метилфенилфосфин, а также радикалы группы 16, включая метоксигруппу, этоксигруппу, пропоксигруппу, феноксигруппу, метилсульфидную и этилсульфидную группу. Другие заместители R включают, но не ограничиваются только ими, олефины, такие как олефиновоненасыщенные заместители, включая содержащие концевую винильную группу лиганды, такие как, например, 3-бутенил, 2-пропенил, 5-гексенил и т.п. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере две группы R (две соседние группы R в конкретном типичном варианте осуществления), соединены с образованием кольцевой структуры, содержащей от 3 до 30 атомов, выбранных из группы, включающей углерод, азот, кислород, фосфор, кремний, германий, алюминий, бор и их комбинации. Кроме того, замещающая группа R, такая как 1-бутанил, может образовать связь с элементом M.

Каждый X в приведенной выше формуле (I) и в формулах/структурах (II)-(Va-d), приведенных ниже, может представлять собой любую отщепляющуюся группу или его можно независимо выбрать из группы, включающей: ионы галогенов, гидриды, C₁-C₁₂-алкилы, C₂-C₁₂-алкенилы, C₆-C₁₂-арилы, C₇-C₂₀-алкиларилы, C₁-C₁₂-алкоксилы, C₆-C₁₆-арилоксилы, C₇-C₁₈-алкиларилоксилы, C₁-C₁₂-фторалкилы, C₆-C₁₂-фторарилы и C₁-C₁₂-содержащие гетероатом углеводороды и замещенные производные; или его можно выбрать из группы, включающей гидрид, ионы галогенов, C₁-C₆-алкилы, C₂-C₆-алкенилы, C₇-C₁₈-алкиларилы, C₁-C₆-алкоксилы, C₆-C₁₄-арилоксилы, C₇-C₁₆-алкиларилоксилы, C₁-C₆-алкилкарбоксилаты, C₁-C₆-фторированные алкилкарбоксилаты, C₆-C₁₂-арилкарбоксилаты, C₇-C₁₈-алкиларилкарбоксилаты, C₁-C₆-фторалкилы, C₂-C₆-фторалкенилы, и C₇-C₁₈-фторалкиларилы; или можно выбрать из группы, включающей гидрид, хлорид, фторид, метил, фенил, феноксигруппу, бензоксигруппу, тозил, фторметилы и фторфенилы; или его можно выбрать из группы, включающей C₁-C₁₂-алкилы, C₂-C₁₂-алкенилы, C₆-C₁₂-арилы, C₇-C₂₀-алкиларилы, замещенные C₁-C₁₂-алкилы, замещенные C₆-C₁₂-арилы, замещенные C₇-C₂₀-алкиларилы и C₁-C₁₂-содержащие гетероатом алкилы, C₁-C₁₂-содержащие гетероатом арилы и C₁-C₁₂-содержащие гетероатом алкиларилы; или его можно выбрать из группы, включающей хлорид, фторид, C₁-C₆-алкилы, C₂-C₆-алкенилы, C₇-C₁₈-алкиларилы, галогенированные C₁-C₆-алкилы, галогенированные C₂-C₆-алкенилы, и галогенированные C₇-C₁₈-алкиларилы; или его можно выбрать из группы, включающей фторид, метил, этил, пропил, фенил, метилфенил, диметилфенил, триметилфенил, фторметилы (моно-, ди- и трифторметилы) и фторфенилы (моно-, ди-, три-, тетра- и пентафторфенилы); или, в некоторых вариантах осуществления, им может быть фторид.

Другие неограничивающие примеры групп X включают амины, фосфины, простые эфирные группы, карбоксилаты, диены, углеводородные радикалы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, фторированные углеводородные радикалы (например, --C₆F₅ (пентафторфенил)), фторированные алкилкарбоксилаты (например, CF₃C(O)O⁻), гидриды, ионы галогенов и их комбинации. Другие примеры лигандов X включают

алкильные группы, такие как циклобутил, циклогексил, метил, гептил, толил, трифторметил, тетраметилен, пентаметилен, метилиден, метилоксигруппу, этилоксигруппу, пропоксигруппу, феноксигруппу, бис(N-метиланилид), диметиламидный, диметилфосфидный радикалы и т.п. В некоторых вариантах осуществления два или

большее количество X могут образовывать часть конденсированного кольца или кольцевой системы.

Другие подходящие металлоценовые каталитические компоненты могут включать соединения формулы (I), в которой Cr^{A} и Cr^{B} связаны друг с другом мостиком, содержащим по меньшей мере одну мостиковую группу (A), так что эта структура описывается формулой (II):



Эти мостиковые соединения, описываемые формулой (II), известны под названием "мостиковые металлоцены". Элементы Cr^{A} , Cr^{B} , M, X и n в структуре (II) являются такими, как определено выше для формулы (I); в которой каждый лиганд Cr химически связан с M и (A) химически связан с каждым Cr. Неограничивающие примеры мостиковых групп (A) включают двухвалентные углеводородные группы, содержащие по меньшей мере один атом групп 13-16, такой как по меньшей мере один из следующих: атом углерода, кислорода, азота, кремния, алюминия, бора, германия и олова и их комбинации; где гетероатом также может быть C_1 - C_{12} -алкил- или арилзамещенным для насыщения валентности. Мостиковая группа (A) также может содержать замещающие группы R, определенные выше (для формулы (I)), включая галогенидные радикалы и железо. Более предпочтительные неограничивающие примеры мостиковых групп (A) включают C_1 - C_6 -алкилены, замещенные C_1 - C_6 -алкилены, кислород, серу, $\text{R}'_2\text{C}=\text{}$, $\text{R}'_2\text{Si}=\text{}$, $=\text{Si}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{R}'_2)=\text{}$, $\text{R}'_2\text{Ge}=\text{}$, и $\text{R}'\text{P}=\text{}$ (где "=" обозначает две химические связи), где R' независимо выбран из группы, включающей гидрид, гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, галогенкарбил, замещенный галогенкарбил, гидрокарбилзамещенный органометаллоид, галогенкарбилзамещенный органометаллоид, дизамещенный бор, дизамещенные атомы группы 15, замещенные атомы группы 16 и галогенидный радикал; и где два или большее количество R' могут быть связаны с образованием кольца или кольцевой системы. В некоторых вариантах осуществления мостиковый металлоценовый каталитический компонент формулы (II) содержит две или большее количество мостиковых групп (A).

Другие неограничивающие примеры мостиковых групп (A) включают метилен, этилен, этилиден, пропилиден, изопропилиден, дифенилметилен, 1,2-диметилэтилен, 1,2-дифенилэтилен, 1,1,2,2-тетраметилэтилен, диметилсилил, диэтилсилил, метилэтилсилил, трифторметилбутилсилил, бис(трифторметил)силил, ди(н-бутил)силил, ди(н-пропил)силил, ди(изопропил)силил, ди(н-гексил)силил, дициклогексилсилил, дифенилсилил, циклогексилфенилсилил, трет-бутилциклогексилсилил, ди(трет-бутилфенил)силил, ди(п-толил)силил и соответствующие фрагменты, в которых атом Si заменен атомом Ge или C; а также диметилсилил, диэтилсилил, диметилгермил и диэтилгермил.

В некоторых вариантах осуществления мостиковая группа (A) также может быть циклической, содержащей, например, от 4 до 10 элементов кольца или от 5 до 7 элементов кольца. Элементы кольца можно выбрать из группы, включающей элементы, указанные выше, и в некоторых вариантах осуществления выбраны из группы, включающей один или большее количество из следующих: B, C, Si, Ge, N и O. Неограничивающими

примерами кольцевых структур, которые могут содержаться в качестве мостикового фрагмента или его части, являются циклобутилен, цикlopентилен, циклогексилен, циклогептилен, циклооктилен и соответствующие кольца, в которых 1 или 2 атома углерода заменены по меньшей мере одним из следующих: Si, Ge, N и O. В некоторых вариантах осуществления 1 или 2 атома углерода заменены по меньшей мере одним из Si и Ge. Кольцо и группа Cr могут находиться в цис- или транс-конфигурации или может содержаться комбинация таких структур.

Циклические мостиковые группы (A) могут быть насыщенными или ненасыщенными и/или могут содержать один или большее количество заместителей и/или могут быть сконденсированы с одной или большим количеством других кольцевых структур. Если они содержатся, один или большее количество заместителей можно выбрать из группы, включающей гидрокарбил (например, алкил, такой как метил) и галоген (например, F, Cl). Одна или большее количество групп Cr, с которыми необязательно могут быть сконденсированы указанные выше циклические мостиковые фрагменты, могут быть насыщенными или ненасыщенными, и их можно выбрать из группы, включающей содержащие от 4 до 10 или большее количество, предпочтительно 5, 6 или 7 элементов кольца (в некоторых вариантах осуществления выбранных из группы, включающей C, N, O и S), такие как, например, цикlopентил, циклогексил и фенил. Кроме того, эти кольцевые структуры сами могут быть конденсированными, как, например, в случае нафтильной группы. Кроме того, эти (необязательно конденсированные) кольцевые структуры могут содержать один или большее количество заместителей. Иллюстративными неограничивающими примерами этих заместителей являются гидрокарбильные (предпочтительно алкильные) группы и атомы галогенов.

Лиганды Cr^A и Cr^B формул (I) и (II) могут быть разными или могут быть одинаковыми.

Подходящие металлоценовые каталитические компоненты также могут включать мостиковые монолигандные металлоценовые соединения (например, моноциклопентадиенильные каталитические компоненты). В этих вариантах осуществления по меньшей мере один металлоценовый каталитический компонент представляет собой мостиковый "полусэндвичевый" металлоцен, описываемый формулой (III):



в которой Cr^A определен выше и связан с M; (A) обозначает мостиковую группу, связанную с Q и Cr^A ; и атом группы Q связан с M; и r является целым числом, равным 0, 1 или 2.

В приведенной выше формуле (III) Cr^A , (A) и Q могут образовывать конденсированную кольцевую систему. Группы X формулы (III) являются такими, как определено выше в формуле (I) и (II). В одном типичном варианте осуществления Cr^A выбран из группы, включающей цикlopентадиенил, инденил, тетрагидроинденил, флуоренил, их замещенные варианты и их комбинации.

В формуле (III) Q обозначает содержащий гетероатом лиганд, в котором связывающий атом (атом, который связан с металлом M) можно выбрать из группы, включающей атомы группы 15 и атомы группы 16. Например, связывающий атом можно выбрать из группы, включающей атомы азота, фосфора, кислорода или серы, или можно выбрать из группы, включающей азот и кислород. Неограничивающие примеры групп Q включают алкиламины, ариламины, меркаптосоединения, этоксисоединения,

карбоксилаты (например, пивалат), карбаматы, азенил, азулен, пентален, фосфоил, фосфинимин, пирролил, пиразолил, карбазолил, борабензол и другие соединения, содержащие атомы группы 15 и группы 16, способные образовывать связь с М.

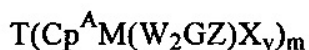
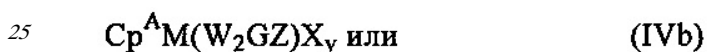
Подходящие металлоценовые каталитические компоненты могут включать
5 немостиковые "полусэндвичевые" металлоцены, описываемые формулой (IVa):



в которой Cr^{A} определен, как для групп Cr в (I) и обозначает лиганд, который связан с М; каждый Q независимо связан с М; X обозначает отщепляющуюся группу,
10 описанную выше для (I); w равно от 0 до 3, и равно 0 или 3; q равно от 0 до 3 или равно 0 или 3.

В формуле (IVa) Cr^{A} можно выбрать из группы, включающей цикlopентадиенил, инденил, тетрагидроинденил, флуоренил, их замещенные варианты и их комбинации.
15 В формуле (IVa), Q можно выбрать из группы, включающей ROO^- , $\text{RO}-$, $\text{R(O)}-$, $--\text{NR}-$, $--\text{CR}_2-$, $--\text{S}-$, $--\text{NR}_2$, $--\text{CR}_3$, $--\text{SR}$, $--\text{SiR}_3$, $--\text{PR}_2$, $--\text{H}$, и замещенные и незамещенные арильные группы, R можно выбрать из группы, включающей C_1 - C_6 -алкилы, C_6 - C_{12} -арилы, C_1 - C_6 -алкиламины, C_6 - C_{12} -алкилариламины, C_1 - C_6 -алкоксилы, C_6 - C_{12} -арилоксилы и т.п. Неограничивающие примеры Q включают C_1 - C_{12} -карбаматы,
20 C_1 - C_{12} -карбоксилаты (например, пивалат), C_2 - C_{20} -аллилы и C_2 - C_{20} -гетероаллильные фрагменты.

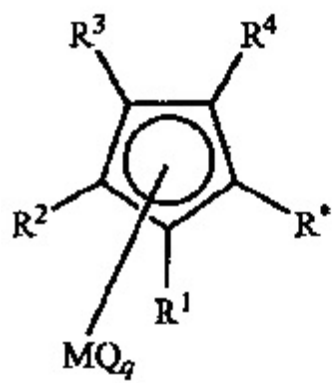
При другом описании указанные выше "полусэндвичевые" металлоцены также можно описать, как в формуле (IVb), как это описано, например, в патенте U.S. №6069213:



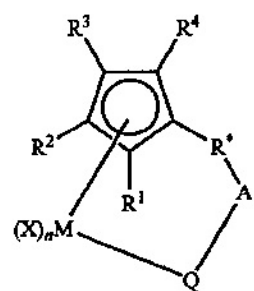
в которой М, Cr^{A} , и X являются такими, как определено выше; W_2GZ образует
30 полидентатный лигандный фрагмент (например, пивалат), в котором по меньшей мере одна из групп W образует связь с М и определена так, что каждый W независимо выбран из группы, включающей $--\text{O}-$, $--\text{NR}-$, $--\text{CR}_2-$ и $--\text{S}-$; G обозначает углерод или кремний; и Z выбран из группы, включающей R, $--\text{OR}$, $--\text{NR}_2$, $--\text{CR}_3$, $--\text{SR}$, $--\text{SiR}_3$, $--\text{PR}_2$ и гидрид, при условии, что, если W обозначает $--\text{NR}-$, то Z выбран из группы, включающей $--\text{OR}$,
35 $--\text{NR}_2$, $--\text{SR}$, $--\text{SiR}_3$, $--\text{PR}_2$; и при условии, что валентность W насыщена с помощью Z; и в которой каждый R независимо выбран из группы, включающей C_1 - C_{10} -содержащие гетероатом группы, C_1 - C_{10} -алкилы, C_6 - C_{12} -арилы, C_6 - C_{12} -алкиларилы, C_1 - C_{10} -алкоксилы и C_6 - C_{12} -арилоксилы; у равно 1 или 2; Т обозначает мостиковую группу, выбранную
40 из группы, включающей C_1 - C_{10} -алкилены, C_6 - C_{12} -арилены и C_1 - C_{10} -содержащие гетероатом группы, и C_6 - C_{12} -гетероциклические группы; в которой каждая группа Т образует мостик с соседней группой " $\text{Cr}^{\text{A}}\text{M}(\text{W}_2\text{GZ})\text{X}_y$ " и химически связана с группами Cr^{A} ; и m является целым числом, равным от 1 до 7, или является целым числом, равным
45 от 2 до 6.

Подходящие металлоценовые каталитические компоненты также могут включать более подробно описанные структурами (Va), (Vb), (Vc) и (Vd):

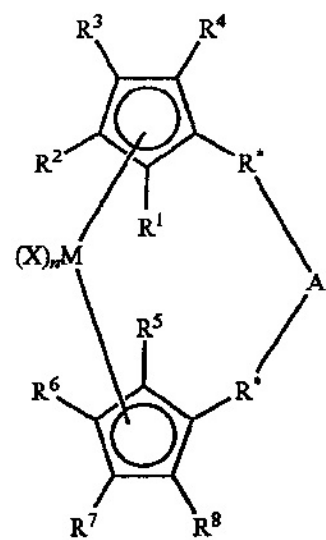
(Va-i)



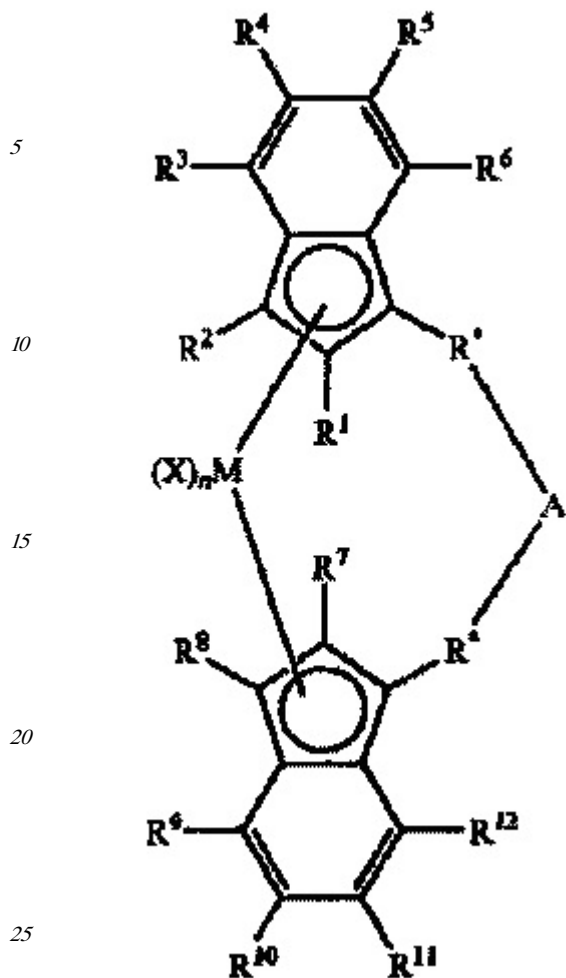
(Va-ii)



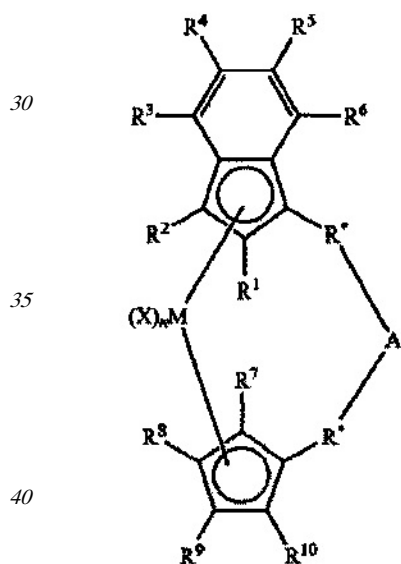
(Vb)



(Vc)



(Vd)



где в структурах (Va)-(Vd) M выбран из группы, включающей атомы групп 3-12, или
 выбран из группы, включающей атомы групп 3-10, или выбран из группы, включающей
 группы атомы 3-6, или выбран из группы, включающей атомы группы 4, или выбран из
 группы, включающей Zr и Hf; или в некоторых вариантах осуществления обозначает
 Zr; где Q в (Va-i) и (Va-ii) выбран из группы, включающей ионы галогенов, алкилы,
 алкилены, арилы, арилены, алкоксины, арилоксины, амины, алкиламины, фосфины,

алкилфосфины, замещенные алкилы, замещенные арилы, замещенные алкоксины, замещенные арилоксины, замещенные амины, замещенные алкиламины, замещенные фосфины, замещенные алкилфосфины, карбаматы, гетероаллилы, карбоксилаты (неограничивающие примеры подходящих карбаматов и карбоксилатов включают

5 триметилацетат, триметилацетат, метилацетат, п-толуат, бензоат, диэтилкарбамат и диметилкарбамат), фторированные алкилы, фторированные арилы и фторированные алкилкарбоксилаты; q является целым числом, находящимся в диапазоне от 1 до 3; где каждый R* независимо: выбран из группы, включающей гидрокарбины и содержащие гетероатом гидрокарбины, или выбран из группы, включающей алкилены, замещенные

10 алкилены и содержащие гетероатом гидрокарбины, или выбран из группы, включающей C₁-C₁₂-алкилены, C₁-C₁₂-замещенные алкилены, и C₁-C₁₂-содержащие гетероатом углеводороды, или выбран из группы, включающей C₁-C₄-алкилены; и где в некоторых вариантах осуществления в структурах (Vb-d) обе группы R* являются одинаковыми; A является таким, как описано выше для (A) в структуре (II), и более предпочтительно,

15 если он выбран из группы, включающей --O--, --S--, --SO₂--, --NR--, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, --R₂SiSiR₂--, RP=, C₁-C₁₂-алкилены, замещенные C₁-C₁₂-алкилены, двухвалентные C₄-C₁₂-циклические углеводороды и замещенные и незамещенные арильные группы, или выбран из группы, включающей C₅-C₈-циклические углеводороды, --CH₂CH₂--,

20 =CR₂ и =SiR₂; где R выбран из группы, включающей алкилы, циклоалкилы, арилы, алкоксины, фторалкилы и содержащие гетероатом углеводороды, или R выбран из группы, включающей C₁-C₆-алкилы, замещенные фенилы, фенил, и C₁-C₆-алкоксины, или R выбран из группы, включающей метоксигруппу, метил, феноксигруппу и фенил;

25 где в некоторых вариантах осуществления A может отсутствовать и в этом случае каждый R* определен, как для R¹-R¹²; каждый X является таким, как описано выше в (I); n является целым числом, равным от 0 до 4, или от 1 до 3, или равно 1 или 2; и R¹-R¹² независимо выбраны из группы, включающей радикал водорода, галогенидные радикалы, C₁-C₁₂-алкилы, C₂-C₁₂-алкенилы, C₆-C₁₂-арилы, C₇-C₂₀-алкиларилы,

30 C₁-C₁₂-алкоксины, C₆-C₁₂-фторалкилы, C₆-C₁₂-фторарилы и C₁-C₁₂-содержащие гетероатом углеводороды и их замещенные производные, или выбраны из группы, включающей радикал водорода, радикал фтора, радикал хлора, радикал брома, C₁-C₆-алкилы, C₂-C₆-алкенилы, C₇-C₁₈-алкиларилы, C₁-C₆-фторалкилы,

35 C₂-C₆-фторалкенилы и C₇-C₁₈-фторалкиларилы; или выбраны из группы, включающей радикал водорода, радикал фтора, радикал хлора, метильную, этильную, пропильную, изопропильную, бутильную, изобутильную, трет-бутильную, гексильную, фенильную, 2,6-диметилфенильную и 4-третбутилфенильную группы; где соседние группы R могут образовать кольцо, насыщенное, частично насыщенное или полностью насыщенное.

40 Структура металлоценового каталитического компонента, описывающегося формулой (Va), может обладать разными формами, такими как описанные, например, в патенте U.S. №5026798, в патенте U.S. №5703187 и в патенте U.S. №5747406, включая димерную или олигомерную структуры, такие как описанные, например, в патенте U.S. №5026798 и в патенте U.S. №6069213.

45 В некоторых вариантах осуществления металлоцена, описывающихся формулой (Vd), R¹ и R² образуют сопряженную 6-членную углеродную кольцевую систему, которая может быть или не быть замещенной.

Подходящие металлоценовые каталитические компоненты можно выбрать из группы,

включающей: циклопентадиенилцирконий X_n , инденилцирконий X_n , (1-метиленденил) цирконий X_n , (2-метиленденил)цирконий X_n , (1-пропиленденил)цирконий X_n , (2-пропиленденил)цирконий X_n , (1-бутиленденил)цирконий X_n , (2-бутиленденил)цирконий X_n , (метилциклопентадиенил)цирконий X_n , тетрагидроинденилцирконий X_n , (пентаметилциклопентадиенил)цирконий X_n , циклопентадиенилцирконий X_n , пентаметилциклопентадиенилтитан X_n , тетраметилциклопентилтитан X_n , 1,2,4-триметилциклопентадиенилцирконий X_n , диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(1,2,3-триметилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(1,2-диметилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(2-метилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(циклопентадиенил)(инденил)цирконий X_n , диметилсилил(2-метиленденил)(флуоренил)цирконий X_n , дифенилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(3-пропилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(3-трет-бутилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилгермил(1,2-диметилциклопентадиенил)(3-изопропилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)(3-метилциклопентадиенил)цирконий X_n , дифенилметилен(циклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий X_n , дифенилметилен(циклопентадиенил)(инденил)цирконий X_n , изопропилиденбис(циклопентадиенил)цирконий X_n , изопропилиден(циклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий X_n , изопропилиден(3-метилциклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий X_n , этиленбис(9-флуоренил)цирконий X_n , мезо-этиленбис(1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(1-инденил)цирконий X_n , [0100] этиленбис(2-метил-1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(2-пропил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(2-изопропил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(2-бутил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(2-изобутил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , диметилсилил(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , дифенил(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий X_n , диметилсилилбис(циклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилилбис(9-флуоренил)цирконий X_n , диметилсилилбис(1-инденил)цирконий X_n , диметилсилилбис(2-метиленденил)цирконий X_n , диметилсилилбис(2-пропиленденил)цирконий X_n , диметилсилилбис(2-бутиленденил)цирконий X_n , дифенилсилилбис(2-метиленденил)цирконий X_n , дифенилсилилбис(2-пропиленденил)цирконий X_n , дифенилсилилбис(2-бутиленденил)цирконий X_n , диметилгермилбис(2-метиленденил)цирконий X_n , диметилсилилбис(тетрагидроинденил)цирконий X_n , диметилсилилбис(тетраметилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил(циклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий X_n , дифенилсилил(циклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий X_n , дифенилсилилбис(инденил)цирконий X_n , циклотриметиленсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконий X_n , циклотетраметиленсилил

(тетраметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконий X_n , циклотриметиленсилил (тетраметилциклопентадиенил)(2-метиленденил)цирконий X_n , циклотриметиленсилил (тетраметилциклопентадиенил)(3-метилциклопентадиенил)цирконий X_n ,

5 циклотриметиленсилилбис(2-метиленденил)цирконий X_n , циклотриметиленсилил (тетраметилциклопентадиенил)(2,3,5-триметилциклопентадиенил)цирконий X_n , циклотриметиленсилилбис(тетраметилциклопентадиенил)цирконий X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(N-трет-бутиламино)титан X_n , бис(циклопентадиенил) хром X_n , бис(циклопентадиенил)цирконий X_n , бис(н-бутилциклопентадиенил)цирконий 10 X_n , бис(н-додецилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(этилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(изобутилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(изопропилциклопентадиенил) цирконий X_n , бис(метилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(н-октилциклопентадиенил) цирконий X_n , бис(н-пентилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(н- 15 пропилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(триметилсилилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1-этил-2- метилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1-этил-3-метилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(пентаметилциклопентадиенил) 20 цирконий X_n , бис(1-пропил-3-метилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1-н-бутил-3- метилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1-изобутил-3-метилциклопентадиенил) цирконий X_n , бис(1-пропил-3-бутилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1-н-бутил-3-н- бутилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(1,3-метил-н-бутилциклопентадиенил)цирконий 25 X_n , бис(4,7-диметиленденил)цирконий X_n , бис(инденил)цирконий X_n , бис(2-метиленденил) цирконий X_n , циклопентадиенилцирконий X_n , (тетраметилциклопентадиенил) (н-пропилциклопентадиенил)цирконий X_n , (пентаметилциклопентадиенил)(н- пропилциклопентадиенил)цирконий X_n , бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n , 30 бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(н-пентилциклопентадиенил)гафний X_n , (н-пропилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис[(2- триметилсилилэтил)циклопентадиенил]гафний X_n , бис(триметилсилилциклопентадиенил) гафний X_n , бис(2-н-пропиленденил)гафний X_n , бис(2-н-бутиленденил)гафний X_n , 35 диметилсилилбис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n , диметилсилилбис(н- бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(9-н-пропилфлуоренил)гафний X_n , бис(9-н- бутилфлуоренил)гафний X_n , (9-н-пропилфлуоренил)(2-н-пропиленденил)гафний X_n , бис(1-н-пропил-2-метилциклопентадиенил)гафний X_n , (н-пропилциклопентадиенил)(1- 40 н-пропил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(циклопропиламино)титан X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(циклобутиламино)титан X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(циклопентиламино)титан X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(циклогексиламино)титан X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(циклогептиламино)титан X_n , диметилсилил (тетраметилциклопентадиенил)(циклооктиламино)титан X_n , диметилсилил

(тетраметилциклопентадиенил)(циклонониламидо)титан X_n , диметилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклодециламидо)титан X_n , диметилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклоундециламидо)титан X_n , диметилсилил
 5 (тетраметилциклопентадиенил)(циклододециламидо)титан X_n , диметилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(втор-бутиламидо)титан X_n , диметилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-октиламидо)титан X_n , диметилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-дециламидо)титан X_n , диметилсилил
 10 (тетраметилциклопентадиенил)(н-октадециламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклопропиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклобутиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклопентиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 15 (тетраметилциклопентадиенил)(циклогексиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклогептиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклооктиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклонониламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 20 (тетраметилциклопентадиенил)(циклодециламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклоундециламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклододециламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(втор-бутиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 25 (тетраметилциклопентадиенил)(н-октиламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-дециламидо)титан X_n , метилфенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-октадециламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклопропиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклобутиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 30 (тетраметилциклопентадиенил)(циклопентиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклогексиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклогептиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклооктиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 35 (тетраметилциклопентадиенил)(циклонониламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклодециламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклоундециламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(циклододециламидо)титан X_n , дифенилсилил
 40 (тетраметилциклопентадиенил)(втор-бутиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-октиламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-дециламидо)титан X_n , дифенилсилил
 (тетраметилциклопентадиенил)(н-октадециламидо)титан X_n и их производные, где
 45 значение n равно 1, 2, или 3. Выражение "их производные" следует понимать, как
 введение любого заместителя или образование кольца, как это описано выше для
 структур (Va-d) в одном типичном варианте осуществления; и предпочтительно замену
 металла "M" (Cr, Zr, Ti или Hf) атомом, выбранным из группы, включающей Cr, Zr, Hf

и Ti; и замену группы "X" любым из следующих: C₁-C₅-алкилы, C₆-арилы, C₆-C₁₀-алкиларилы, фтор, хлор, или бром.

Металлоценовый катализатор можно выбрать из группы, включающей бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n, бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n, бис(н-пентилциклопентадиенил)гафний X_n, (н-пропилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n, бис[(2-триметилсилилэтил)циклопентадиенил]гафний X_n, бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафний X_n, диметилсилилбис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n, диметилсилилбис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n, бис(1-н-пропил-2-метилциклопентадиенил)гафний X_n, (н-пропилциклопентадиенил)(1-н-пропил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n или их комбинации, где X_n является таким, как описано выше.

В других вариантах осуществления металлоценовым катализатором может быть бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний дифторид или диметил бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний.

Предполагается, что металлоценовые каталитические компоненты, описанные выше, включают их структурные или оптические изомеры или энантиомеры (рацемическая смесь) и в некоторых вариантах осуществления он может представлять собой чистый энантиомер.

При использовании в настоящем изобретении одиночный мостиковый, асимметрично замещенный металлоценовый каталитический компонент, представляющий собой рацемический и/или мезо-изомер, сам по себе содержит по меньшей мере 2 разных мостиковых, металлоценовых каталитических компонентов.

Активатор и методики активации металлоценовых каталитических соединений

Каталитические системы, предлагаемые в настоящем изобретении, могут включать активатор. Термин "активатор" определяется, как любое соединение или компонент, который может активировать объемный лиганд каталитического соединения металлоценового типа, содержащего переходный металл, описанный выше. Например, кислоту Льюиса или некоординирующий ионный активатор или ионизирующий активатор или любое другое соединение, которое может превращать нейтральный металлоценовый каталитический компонент в металлоценовый катион. Подходящие активаторы могут включать алюмооксид или модифицированный алюмооксид, или также можно использовать ионизирующие активаторы, нейтральные или ионные, такие как три(н-бутил)аммонийтетраakis(пентафторфенил)бор или металлоидный предшественник трисперфторфенилбора, который ионизирует нейтральное металлоценовое соединение. Предпочтительным активатором, используемым с каталитическими композициями, описанными в настоящем изобретении, является метилалюмооксид ("MAO"). Активатор MAO может быть ассоциирован или связан с подложкой, совместно с каталитическим компонентом (например, металлоценом) или отдельно от каталитического компонента, такой как описанный в публикации Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

Существует множество методик получения алюмооксидов и модифицированных алюмооксидов, неограничивающие примеры которых описаны в патентах U.S. №№4665208, 4952540, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5308815, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031, 5391793, 5391529, 5693838 и в публикациях европейских патентов EP-A-0561476, EP-B1-0279586 и EP-A-0594218 и публикации PCT WO 94/10180.

Ионизирующие соединения могут содержать активный протон или какой-либо другой катион, ассоциированный с оставшимся ионом ионизирующего соединения, но не координированный или лишь слабо координированный с ним. Такие соединения и т.п. описаны в публикациях европейских патентов EP-A-0570982, EP-A-0520732, EP-A-0495375, EP-A-0426637, EP-A-500944, EP-A-0277003 и EP-A-0277004 и в патентах U.S. №№5153157, 5198401, 5066741, 5206197, 5241025, 5387568, 5384299 и 5502124.

Также можно использовать комбинации активаторов, например, алюмоксаны и ионизирующие активаторы в комбинации, см., например, публикации PCT WO 94/07928 и WO 95/14044 и патенты U.S. №№5153157 и 5453410.

Методика нанесения на подложку

Как отмечено выше, подложки могут содержаться в виде части каталитической системы. Подложки, методики нанесения на подложку, модификация и активация подложек для одноцентрового катализатора, такого как металлоцены, рассмотрены, например, в публикации 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 173-218 (J. Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000). Термины "подложка" или "носитель" используются в настоящем изобретении взаимозаменяемым образом и означают любой материал подложки, включая неорганические или органические материалы подложки. В некоторых вариантах осуществления материал подложки может представлять собой пористый материал подложки. Неограничивающие примеры материалов подложки включают неорганические оксиды и неорганические хлориды и, в частности, такие материалы, как тальк, глина, диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, диоксид циркония, оксиды железа, оксид бора, оксид кальция, оксид цинка, оксид бария, диоксид тория, гель фосфата алюминия, и полимеры, такие как поливинилхлорид и замещенный полистирол, функционализированные или сшитые органические подложки, такие как полистирол, полимеры дивинилбензола, полиолефины или полимерные соединения и их смеси, и графит в любых их различных формах.

Желательными подложками являются неорганические оксиды, которые включают оксиды и хлориды элементов групп 2, 3, 4, 5, 13 и 14. Материалы подложки могут включать диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния-оксид алюминия, хлорид магния, графит и их смеси. Другие подходящие подложки включают оксид магния, диоксид титана, диоксид циркония, монтмориллонит (описанный в EP 0511665 B1), филлосиликат, и т.п. В некоторых вариантах осуществления можно использовать комбинации материалов подложки, включая, но не ограничиваясь только ими, комбинации, такие как диоксид кремния-оксид хрома, диоксид кремния-оксид алюминия, диоксид кремния-диоксид титана, и т.п. Дополнительные материалы подложки могут включать пористые акриловые полимеры, описанные в EP 0767184 B1.

Примеры каталитических систем на подложке описаны в патентах U.S. №№4701432, 4808561, 4912075, 4925821, 4937217, 5008228, 5238892, 5240894, 5332706, 5346925, 5422325, 5466649, 5466766, 5468702, 5529965, 5554704, 5629253, 5639835, 5625015, 5643847 и 5665665, 5468702 и 6090740 и в публикациях PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 и WO 97/02297.

В некоторых вариантах осуществления каталитическая система содержит связанный с полимером лиганд, как это описано в патенте U.S. №5473202. В некоторых вариантах осуществления подложка может быть функционализирована, как это описано в публикации европейского патента EP-A-0802203, или содержать по меньшей мере один заместитель или отщепляющуюся группу, как это описано в патенте U.S. №5688880.

Каталитическую систему можно подвергать распылительной сушке, как это описано в патенте U.S. №5648310, после чего высушенную каталитическую систему вводят во

взаимодействие с выбранным жидким агентом для насыщения пор катализатора.

В некоторых вариантах осуществления катализатор на подложке можно получить по методике, в которой выбранный жидкий агент используют в качестве растворителя во время получения катализатора или растворитель, использующийся во время

получения катализатора, заменяют выбранным жидким агентом.

В других вариантах осуществления каталитические системы на подложке могут включать антистатический агент или модификатор поверхности, например, описанные в патенте U.S. №5283278 и публикации PCT WO 96/11960.

Полимеризация

Полимеризацию в вариантах осуществления настоящего изобретения можно провести по любой подходящей газофазной методике. Особенно желательной методикой получения полиолефинов является газофазная полимеризация, предпочтительно с использованием реактора с псевдооживленным слоем. Этот тип реактора средства управления реактором хорошо известны и полностью описаны, например, в патентах U.S. №№3709853; 4003712; 4011382; 4302566; 4543399; 4882400; 5352749; 5541270; и EP-A-0802202. В этих патентах описаны методики газофазной полимеризации, в которых полимеризационную среду или механически перемешивают, или псевдооживляют с помощью непрерывного потока газообразного мономера и разбавителя.

Другие подходящие газофазные методики включают последовательные или многостадийные методики полимеризации. Другие подходящие газофазные методики включают описанные в патентах U.S. №№5627242, 5665818 и 5677375 и в публикациях европейских патентов EP-A-0794200, EP-B1-0649992, EP-A-0802202 и EP-B-634421.

Обычно методикой полимеризация может быть непрерывная газофазная методика, такая как методика с псевдооживленным слоем. Реактор с псевдооживленным слоем для использования в такой методике обычно содержит зону реакции и так называемую зону снижения скорости. Зона реакции включает слой растущих частиц полимера, образующихся частиц полимера и небольшого количества частиц катализатора, псевдооживленных непрерывным потоком газообразного мономера и разбавителя для отвода тепла полимеризации через зону реакции. Необязательно часть рециркулирующих газов можно охладить и сжать с получением жидкостей, которые увеличивают способность отвода тепла циркулирующим потоком газа при возврате к зоне реакции. Подходящую скорость потока газа можно легко определить с помощью простого эксперимента. Введение газообразного мономера в циркулирующий поток газа проводят со скоростью, равной скорости, с которой измельченный полимерный продукт и связанный с ним мономер отводят из реактора, и состав газа, проходящего через реактор, регулируют так, чтобы поддерживать в основном стационарное состояние композиции газа в зоне реакции. Газ, выходящий из зоны реакции, проходит через зону снижения скорости, в которой удаляют вовлеченные частицы. Газ проходит через теплообменник, в котором отводят тепло полимеризации, сжимают в компрессоре и затем возвращают в зону реакции.

Газофазные методики являются подходящими для получения гомополимеров олефинов, включая этилен, и/или сополимеров, тройных сополимеров и т.п. олефинов, включая полимеры, содержащих этилен и по меньшей мере один или большее количество других олефинов. Олефинами могут быть альфа-олефины. Олефины, например, могут содержать от 2 до 16 атомов углерода; этилен и сомономер, содержащий от 3 до 12 атомов углерода; этилен и сомономер, содержащий от 4 до 10 атомов углерода; или этилен и сомономер, содержащий от 4 до 8 атомов углерода. Олефины, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают этилен, пропилен, 1-бутен, 1-пентен,

1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 4-метилпент-1-ен, 1-децен, 1-додецен, 1-гексадецен и т.п. Также применимы полиены, такие как 1,3-гексадиен, 1,4-гексадиен, циклопентадиен, дициклопентадиен, 4-винилциклогекс-1-ен, 1,5-циклооктадиен, 5-винилиден-2-норборнен и 5-винил-2-норборнен и олефины, образующиеся *in situ* в полимеризационной среде.

5 В некоторых вариантах осуществления способа, описанного в настоящем изобретении, этилен можно сополимеризовать по меньшей мере с двумя разными сомономерами, один из которых необязательно может представлять собой диен, с получением тройного сополимера.

Другие мономеры подходящие для способов, описанных в настоящем изобретении, 10 включают этиленовоненасыщенные мономеры, диолефины, содержащие от 4 до 18 атомов углерода, сопряженные или несопряженные диены, полиены, виниловые мономеры и циклические олефины. Неограничивающие примеры мономеров, подходящих в представленных вариантах осуществления могут включать норборнен, норборнадиен, изобутилен, изопрен, винилбензоциклобутан, стиролы, алкилзамещенный 15 стирол, этилиден, норборнен, дициклопентадиен и циклопентен.

Кроме того, обычно используют многоступенчатый реактор, в который входят два или большее количество последовательных реакторов, где в одном реакторе могут 20 получать, например, высокой молекулярной массой компонент и в другом реакторе могут получать обладающий низкой молекулярной массой компонент. В вариантах осуществления полиолефин получают с использованием многоступенчатого газофазного реактора. Такие промышленные полимеризационные системы описаны, например, 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); в патенте U.S. №5665818, в патенте U.S. № 5677375 и в EP-A-0794200.

25 В одном или большем количестве реакторов при газофазной или проводимой с псевдооживленным слоем полимеризации может быть создано давление, находящееся в диапазоне от примерно 0,7 до примерно 70 бар (примерно от 10 до 1000 фунт-сила/дюйм² абс.); или давление, находящееся в диапазоне от примерно 14 до примерно 42 30 бар (от примерно 200 до примерно 600 фунт-сила/дюйм² абс.). Один или большее количество реакторов может обладать температурой, находящейся в диапазоне от примерно 10°C до примерно 150°C; или от примерно 40°C до примерно 125°C.

Температуру реактора можно установить равной наибольшей возможной температуре с учетом температуры спекания полимера в реакторе и выбранное целевое значение 35 температуры может зависеть от типа использующегося жидкого агента и его влияния на отношение индексов расплава полимера, что рассмотрено выше. Например, для получения типичной смолы, катализируемой металлоценом с объемным лигандом, в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем, температура слоя реактора обычно существенно ниже температуры плавления (например, по данным ДСК

40 (дифференциальная сканирующая калориметрия), второе плавление) полученного полимера. У типичной полученной с использованием содержащего объемный лиганд металлоцена смолы ЛПЭНП (линейный полиэтилен низкой плотности) для изготовления пленки, обладающей плотностью, равной 0,912 г/см³, и индексом расплава, равным 1 дг/мин, температура плавления полимера находится в диапазоне от 116°C до 117°C (по 45 данным ДСК, второе плавление). Для этих сортов температуру слоя обычно устанавливают равной или близкой к 80°C. Если температура слоя реактора значительно увеличивается, то полимер приобретет клейкость. Поверхностная скорость газа в одном или большем количестве реакторов может находиться в диапазоне, равном от примерно

0,2 до 1,1 м/с (от 0,7 до 3,5 фут/с); или от примерно 0,3 до 0,8 м/с (от 1,0 до 2,7 фут/с).

Методика полимеризации может представлять собой непрерывную газофазную методику, которая включает стадии: (а) введение в реактор рециклового потока (включающего этилен и мономеры альфа-олефина); (b) введение каталитической системы на подложке, насыщенной выбранным жидким агентом; (с) выведение рециклового потока из реактора; (d) охлаждение рециклового потока; (е) введение в реактор дополнительного мономера (мономеров) для замены полимеризованного мономера (мономеров); (f) повторное введение в реактор рециклового потока или его части; и (g) выведение полимерного продукта из реактора.

В вариантах осуществления можно использовать режим конденсированной полимеризации, такие как раскрытые в патентах U.S. №№4543399; 4588790; 4994534; 5352749; 5462999; и 6489408. Режимы конденсированной полимеризации можно использовать для обеспечения лучшего охлаждения и, следовательно, большей производительности реактора. В дополнение к конденсирующимся жидкостям самой процедуры полимеризации, можно ввести другие конденсирующиеся жидкости, инертные при полимеризации, для инициирования режима конденсированной полимеризации, такого как использующийся в методиках, описанных в патенте U.S. №5436304.

ПРИМЕРЫ

Реакции полимеризации, описанные в приведенных ниже примерах, проводили в непрерывном газофазном реакторе экспериментального масштаба с псевдооживленным слоем, обладающем внутренним диаметром, равным 0,35 м, и высотой слоя, равной 2,3 м. Псевдооживленный слой состоял из гранул полимера. Газообразные загружаемые потоки этилена и водорода вместе с жидким сомономером вводили ниже слоя реактора по трубопроводу рециклового газа. В качестве сомономера использовали гексен.

Скорости отдельных потоков этилена, водорода и сомономера регулировали для поддержания постоянного заданного состава. Концентрацию этилена регулировали для поддержания постоянного парциального давления этилена. Подачу водорода регулировали для поддержания постоянного отношения количества молей водорода к количеству молей этилена. Концентрации всех газов измеряли с помощью встроенного в технологическую линию газового хроматографа для обеспечения относительно постоянного состава рециклового потока газов.

В сравнительных примерах катализатор на подложке вводили прямо в псевдооживленный слой в виде сухой каталитической системы с использованием очищенного азота в качестве носителя. Скорость загрузки катализатора регулировали для поддержания постоянной производительности.

В примерах, соответствующих настоящему изобретению, каталитическая система на подложке была пересыщена выбранным жидким агентом, а именно, очищенным минеральным маслом (HYDROBRITE 380), и ее вводили прямо в реактор. Скорость загрузки катализатора регулировали для поддержания постоянной производительности при получении полимера.

Реагирующий слой растущих частиц полимера поддерживали в псевдооживленном состоянии с помощью непрерывного пропускания потока подготовленного сырья и рециклового газа через зону реакции. Использовали поверхностную скорость газа, равную 0,6-0,9 м/с. Реактор работал при полном давлении, равном 2240 кПа. Реактор работал при постоянной температуре при проведении реакции, равной от 74°C до 78°C в зависимости от искомого продукта.

Высоту псевдооживленного слоя поддерживали постоянной путем отбора части слоя со скоростью, равной скорости образования конкретного продукта. Скорость

образования продукта (скорость образования полимера) находилась в диапазоне 15-25 кг/ч. Продукт удаляли полунепрерывно с помощью группы клапанов в камеру постоянного объема. Этот продукт продували для удаления захваченных углеводородов и обрабатывали слабым потоком увлажненного азота для инактивации следовых количеств оставшегося катализатора.

Каталитическая система, используемая в примерах, представляла собой катализатор 1, которым являлся бис(н-пропилциклопентадиен)диметилгафний на подложке из диоксида кремния, который был активирован метилалюмоксаном. Для получения катализатора 1 можно использовать следующую методику. Раствор МАО в толуоле концентрации от 10 мас. % до 30 мас. % и дополнительный толуол (высушенный и дегазированный) вводили в смеситель при комнатной температуре и медленно перемешивали. Металлоценовое каталитическое соединение бис(н-пропилциклопентадиен)диметилгафний растворяли в 100 г толуола и вводили в смеситель, содержащий смесь МАО и толуола. Скорость перемешивания повышали до 130 об/мин и перемешивание продолжали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем в смеситель вводили подложку из диоксида кремния и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Для удаления свободной жидкости использовали вакуум. Как только материал достигал стадии "ила", т.е. не была видна свободная жидкость, смеситель продували потоком азота. Во время перемешивания подложки, металлоцена и МАО температуру смеси повышали до конечной температуры, равной примерно от 78°C до 80°C и перемешивали в течение примерно 2 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и хранили в высушенном в печи контейнере в атмосфере азота. Используемая подложка из диоксида кремния обладала площадью поверхности, равной примерно 300 м²/г, объемом пор, равным примерно 1,5 см³/г, и частицами размером, равным примерно 25 мкм, и была дегидратирована при 875°C.

Сравнительный пример 1

Исследования проводили в указанном выше реакторе полимеризации для изучения влияния методики доставки катализатора на характеристики продукта и, в особенности, на отношение индексов расплава (MFR). В примере 1 использовали катализатор 1. В этом примере твердый катализатор 1 загружали прямо в псевдоожигенный слой с использованием очищенного азота в качестве носителя. Скорость загрузки регулировали для поддержания постоянной производительности. Реактор работал для получения продукта типа ЛПЭНП, предназначенного для изготовления пленки, обладающего индексом расплава, равным от 0,8 до 1,2 дг/мин, и плотностью, равной от 0,917 до 0,919 г/мл при следующих условиях проведения реакции: температура при проведении реакции равна 78°C, парциальное давление этилена равно 220 фунт-сила/дюйм² абс., отношение количества молей гексена к количеству молей этилена равно 0,0152 и отношение концентраций водорода и этилена равно 6,9 част./млн/мол. % при времени пребывания, равном 2,66 ч. При этих условиях реактор работал плавно. Отношение индексов расплава для продукта при указанных условиях равнялось 29,5. Производительность катализатора, измеренная с помощью Hf РФФ (рентгеновская флуоресценция), равнялась 9849 г/г при нормировке на время пребывания, равное 2,5 ч.

Пример 2

В примере 2 сухой катализатор 1 был пересыщен очищенным минеральным маслом (HYDROBRITE 380) для обеспечения концентрации твердых веществ, равной примерно 18 мас. %. Пересыщенный катализатор загружали прямо в реактор и скорость загрузки катализатора регулировали для поддержания постоянной производительности по полимеру. Реактор работал при условиях, сравнимых с использованными в

сравнительном примере 1, для получения продукта типа ЛПЭНП, предназначенного для изготовления пленки, обладающего индексом расплава, равным от 0,8 до 1,2 дг/мин, и плотностью, равной от 0,917 до 0,919 г/мл при следующих условиях проведения реакции: температура при проведении реакции равна 77°C, парциальное давление

этилена равно 220 фунт-сила/дюйм² абс., отношение количества молей гексена к количеству молей этилена равно 0,0158 и отношение концентраций водорода и этилена равно 7,0 част./млн/мол. % при времени пребывания, равном 3,44 ч. При этих условиях реактор работал плавно. Отношение индексов расплава для продукта при указанных условиях было намного больше, чем найденное в сравнительном примере 1, 35,5, и производительность катализатора, измеренная с помощью Hf РГФ, равнялась 11166 г/г (при нормировке на время пребывания, равное 2,5 ч).

Данные сравнительного примера 1 и примера 2 приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1

	Загружаемый катализатор	Индекс расплава	Плотность	Отношение индексов расплава	Производительность катализатора
Сравнительный пример 1	Сухой	0,87	0,9182	29,5	9849
Пример 2	Насыщенный	0,95	0,9192	35,5	11166

Сравнительный пример 3

Другой набор исследований проводили в указанном выше реакторе полимеризации для изучения влияния методики доставки катализатора на характеристики продукта и, в особенности, на отношение индексов расплава (MFR) при разных условиях проведения реакции. Как в сравнительном примере 1 и примере 2, использовали катализатор 1. В сравнительном примере 3 твердый катализатор 1 загружали прямо в псевдоожиженный слой в виде сухой каталитической системы с использованием очищенного азота в качестве носителя и скорость загрузки катализатора регулировали для поддержания постоянной производительности. Реактор работал для получения продукта типа ЛПЭНП, предназначенного для изготовления пленки, обладающего индексом расплава, равным от 0,8 до 1,2 дг/мин, и плотностью, равной от 0,917 до 0,919 г/мл при следующих условиях проведения реакции: температура при проведении реакции равна 74,5°C,

парциальное давление этилена равно 200 фунт-сила/дюйм² абс., отношение количества молей гексена к количеству молей этилена равно 0,0132 и отношение концентраций водорода и этилена равно 5,5 част./млн/мол. % при времени пребывания, равном 1,9 ч. При этих условиях реактор работал плавно. Отношение индексов расплава для продукта при указанных условиях равнялось 28,9 и производительность катализатора, измеренная с помощью Hf РГФ, равнялась 10158 г/г (при нормировке на время пребывания, равное 2,5 ч).

Пример 4

В примере 4, тот же сухой катализатор (катализатор 1), указанный выше, был пересыщен очищенным минеральным маслом (НВ-380) для обеспечения концентрации твердых веществ, равной 18 мас. %. В этом примере, как отмечено выше, катализатор загружали прямо в реактор, и скорость загрузки катализатора регулировали для поддержания постоянной производительности по полимеру. Реактор работал при условиях, сравнимых с использованными в примере 3 для получения продукта типа ЛПЭНП, предназначенного для изготовления пленки, обладающего индексом расплава, равным от 0,8 до 1,2 дг/мин, и плотностью, равной от 0,917 до 0,919 г/мл при следующих условиях проведения реакции: температура при проведении реакции равна 74,5°C,

парциальное давление этилена равно 200 фунт-сила/дюйм² абс., отношение количества молей гексена к количеству молей этилена равно 0,014 и отношение концентраций водорода и этилена равно 7,5 част./млн/мол. % при времени пребывания, равном 1,9 ч. При этих условиях реактор работал плавно. Отношение индексов расплава для продукта при указанных условиях было намного больше, чем найденное в сравнительном примере 3, 32,5, и производительность катализатора, измеренная с помощью Hf РГФ, равнялась 13326 г/г (при нормировке на время пребывания, равное 2,5 ч).

Данные сравнительного примера 3 сопоставлены с данными примера 4 в приведенной ниже таблице 2.

Таблица 2

	Загружаемый катализатор	Индекс расплава	Плотность	Отношение индексов расплава	Производительность катализатора
Сравнительный пример 3	Сухой	1,0	0,9185	28,9	10158
Пример 4	Насыщенный	0,84	0,9182	32,5	13326

Как показано выше в таблицах 1 и 2, доставка катализатора на основе Hf, насыщенного выбранным жидким агентом, в реактор для газофазной полимеризации приводит к значительному улучшению отношения индексов расплава для продукта по сравнению с доставкой того же катализатора в сухом виде (сравнительные примеры).

Как показано выше, варианты осуществления настоящего изобретения относятся к насыщению каталитической системы выбранным жидким агентом и доставке насыщенной каталитической системы в реактор для газофазной полимеризации для благоприятного воздействия на характеристики катализатора и/или характеристики полимерного продукта, такие как отношение индексов расплава. Благоприятно оказалось, что применение выбранного жидкого агента может обеспечить одно или большее количество из следующих: повышенная производительность катализатора, увеличенная производительность реактора, повышенное отношение индексов расплава для полимера, улучшенная обрабатываемость полимера и различные другие улучшения, указанные выше и/или понятные специалистам с общей подготовкой в данной области техники.

Хотя настоящее изобретение описано с помощью целого ряда вариантов осуществления и примеров, специалисты в данной области техники, оценившие преимущества настоящего раскрытия, должны понимать, что можно разработать другие варианты осуществления, которые не отклоняются от объема и сущности настоящего изобретения, раскрытого в настоящем описании. В соответствии с этим, объем настоящего изобретения должен ограничиваться только прилагаемой формулой изобретения.

Различные термины определены выше. Если термин, использующийся в формуле изобретения, не определен выше, ему следует дать самое широкое определение, которое ему дают специалисты в данной области техники, которое отражено по меньшей мере в одной печатной публикации или выданном патенте. Кроме того, все патенты, методики исследования и другие документы, цитированные в настоящем описании, полностью включены в настоящее изобретение в качестве ссылки в такой степени, в которой такое раскрытие согласуется с описанием в настоящем изобретении, и для всех юрисдикций, для которых возможно такое включение.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения сополимера этилена с альфа-олефином, включающий:
загрузку в реактор для газофазной полимеризации каталитической системы,
включающей гафноцен на подложке, содержащий поры, насыщенные выбранным
жидким углеводородом, содержащим не менее 12 атомов углерода, причем

каталитическая система включает активирующий реагент;
взаимодействие этилена и альфа-олефина с гафноценом на подложке в реакторе для
газофазной полимеризации с получением сополимера этилена с альфа-олефином,
обладающего:

плотностью, равной менее $0,93 \text{ г/см}^3$,

отношением индексов расплава (I_{21}/I_2), равным не менее 28, и

индексом расплава (I_2), равным менее 2 дг/мин.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий выбор жидкого углеводорода для
получения сополимера этилена с альфа-олефином, обладающего увеличенным
отношением индексов расплава (I_{21}/I_2) по сравнению с сополимером этилена с альфа-
олефином, полученным с использованием того же гафноцена на подложке, загруженного
в реактор в виде системы сухих частиц, при эквивалентных условиях проведения реакции.

3. Способ по п. 2, дополнительно включающий смешивание выбранного жидкого
углеводорода с гафноценом на подложке до насыщения или пересыщения пор.

4. Способ по п. 1, в котором сополимер этилена с альфа-олефином обладает
соотношением отношения индексов расплава (I_{21}/I_2) к индексу расплава (I_2),
составляющим не менее 33:1.

5. Способ по п. 1, в котором жидкий углеводород выбран так, чтобы уменьшить
скорость повышения температуры гафноцена на подложке на начальной стадии
взаимодействия после введения в реактор по сравнению с таким же гафноценом на
подложке, загруженным в реактор в виде системы сухих частиц.

6. Способ по п. 1, в котором жидкий углеводород выбран так, чтобы изменить
кинетические характеристики каталитически активных центров гафноцена на подложке
на начальной стадии взаимодействия после введения в реактор по сравнению с таким
же гафноценом на подложке, загруженным в реактор в виде системы сухих частиц.

7. Способ по п. 1, в котором жидкий углеводород выбран для получения сополимера
этилена с альфа-олефином, обладающего отношением индексов расплава (I_{21}/I_2), в
основном равным обеспеченному с помощью такого же гафноцена на подложке,
загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при получении при температуре
не менее, чем на 2°C превышающей температуру для системы сухих частиц при в
остальном эквивалентных условиях проведения реакции.

8. Способ по п. 1, в котором гафноцен на подложке обладает производительностью
катализатора, не менее чем на 10% превышающей производительность того же
гафноцена на подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при
эквивалентных условиях проведения реакции.

9. Способ по п. 1, в котором сополимер этилена с альфа-олефином обладает
отношением индексов расплава (I_{21}/I_2), не менее чем на 2 дг/мин превышающим значение
для сополимера этилена с альфа-олефином, полученного с использованием того же
гафноцена на подложке, загруженного в реактор в виде системы сухих частиц, при
эквивалентных условиях проведения реакции.

10. Способ по п. 1, в котором сополимер этилена с альфа-олефином обладает
индексом расплава (I_2), находящимся в диапазоне от 0,5 дг/мин до 1,5 дг/мин.

11. Способ по п. 1, в котором сополимер этилена с альфа-олефином обладает отношением индексов расплава (I_{21}/I_2), равным не менее 32.

12. Способ по п. 1, в котором сополимер этилена с альфа-олефином обладает плотностью, находящейся в диапазоне от 0,900 г/см³ до менее 0,93 г/см³.

13. Способ по п. 1, в котором гафноцен выбран из группы, включающей: бис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(н-пентилциклопентадиенил)гафний X_n , (н-пропилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис[(2-триметилсилилэтил)циклопентадиенил]гафний X_n , бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафний X_n , диметилсилилбис(н-пропилциклопентадиенил)гафний X_n , диметилсилилбис(н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n , бис(1-н-пропил-2-метилциклопентадиенил)гафний X_n , (н-пропилциклопентадиенил)(1-н-пропил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафний X_n ;

где X_n выбран из группы, включающей ионы галогенов, гидриды, C_1 - C_{12} -алкилы, C_2 - C_{12} -алкенилы, C_6 - C_{12} -арилы, C_7 - C_{20} -алкиларилы, C_1 - C_{12} -алкоксины, C_6 - C_{16} -арилоксины, C_7 - C_{18} -алкиларилоксины, C_1 - C_{12} -фторалкилы, C_6 - C_{12} -фторарилы и C_1 - C_{12} -содержащие гетероатом углеводороды и их замещенные производные.

14. Способ по п. 1, в котором каталитическая система представляет собой бис(н-пропилциклопентадиен)диметилгафний с метилалюмоксаном на подложке из диоксида кремния.