(19) **RU** (11) **2 174 986** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 08 F 4/64, 4/649, 10/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **96121016/04, 25.10.1996**

(24) Дата начала действия патента: **25.10.1996**

(30) Приоритет: **27.10.1995 IT MI95A002214**

(43) Дата публикации заявки: **27.01.1999**

(46) Дата публикации: **20.10.2001**

(56) Ссылки: EP 0648768 A2, 07.01.1995. SU 486498 A, 30.09.1975. RU 2011652 C1, 30.04.1994. EP 0520732 A1, 30.12.1992.

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка 5/2, ООО "Союзпатент", Фомичевой Т.С.

(71) Заявитель:
ЭНИКЕМ С.п.А. (IT)

(72) Изобретатель: **Роберто ФУСКО (IT), Лука ЛОНГО (IT), Антонио ПРОТО (IT), Диего ВИЛЬЯРОЛО (IT), Джанфранко ГУЛЬЕЛЬМЕТТИ (IT), Лилиана ДЖИЛА (IT)**

(73) Патентообладатель:
ЭНИКЕМ С.п.А. (IT)

(74) Патентный поверенный:
Фомичева Тамара Семеновна

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

(57)

Каталитическая система с увеличенной активностью для (со)полимеризации альфа-олефинов, содержащая катализатор металлоценового типа, который способен полимеризовать олефины без алюмоксана и имеет слабую координационную связь. Катализатор включает компонент А - ионное металлоценовое соединение металла, выбранного из группы переходных металлов 3-5 групп или лантанидов Периодической таблицы элементов, и В - апротонное полярное органическое соединение, не содержащее атомов металла; оно содержит один гетероатом, выбранный из O, N, P и S, и имеет способность к образованию координационной связи, выраженную донорным числом, равным или менее 10 ккал/моль, и диэлектрическую постоянную, равную или большую 3. Способ полимеризаци, основанный на каталитической системе этого типа, позволяет получить более высокую производительность по отношению к аналогичному способу, выполняемому с катализатором металлоценового типа как такового. 2 с. и 16 з.п.ф-лы, 2 табл.

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

(19) **RU** (11) **2 174 986** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 08 F 4/64, 4/649, 10/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **96121016/04, 25.10.1996**

(24) Effective date for property rights: **25.10.1996**

(30) Priority: **27.10.1995 IT MI95A002214**

(43) Application published: **27.01.1999**

(46) Date of publication: **20.10.2001**

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2, OOO "Sojuzpatent", Fomichevoj T.S.

(71) Applicant:
EhNIKEM S.p.A. (IT)

(72) Inventor: **Roberto FUSKO (IT), Luka LONGO (IT), Antonio PROTO (IT), Diego VIL'JaROLO (IT), Dzhanfranko GUL'EL'METTI (IT), Liliana DZhILA (IT)**

(73) Proprietor:
EhNIKEM S.p.A. (IT)

(74) Representative:
Fomicheva Tamara Semenovna

(54) CATALYTIC SYSTEM FOR (CO)POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: described is catalyst system with increased activity for (co)polymerization of alpha-olefins comprising metallocene type catalyst which is capable of polymerizing olefins without alumoxane and having weak coordination bond. Catalyst comprises component A which is ionic metallocene compound of metal selected from group consisting of group 3-5 transition metals or lanthanides of Periodic Table, and component B is aprotic polar organic compound containing metal atoms; it comprises one heteroatom selected from O,N,P and S and is capable of forming coordination bond expressed by donor number of equal or less than 10 Ccal/mol and dielectric constant of equal or greater than 3. Polymerization method makes it possible to attain higher efficiency with respect to similar method which uses metallocene type catalyst. EFFECT: improved properties of the catalyst system. 19 cl, 18 ex, 2 tbl

RU 2174986 C2

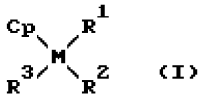
RU 2174986 C2

Изобретение относится к активированной каталитической системе для (со)полимеризации альфа-олефинов.

Более точно, настоящее изобретение относится к каталитической системе, содержащей металлоценовое комплексное соединение металла переходной группы (переходного металла), активного в процессах гомо- и сополимеризации альфа-олефинов и особенно этилена.

Известно, что альфа-олефины получают способами полимеризации при низком, среднем и высоком давлении в присутствии катализаторов на основе переходного металла, обычно известных как катализаторы Циглера-Натта.

Отдельная группа этих катализаторов, обычно имеющих очень высокую активность полимеризации, состоит из комбинации органоокисленных производных алюминия (обычно называемых алюмоксанами) с η^5-циклопентадиенил производной переходного металла, также называемой металлоценом, которая может быть определена в наиболее общей форме следующей формулой (I):



(I)

где M представляет собой металл 4 группы периодической таблицы элементов, формально со степенью окисления +4, предпочтительно титан или цирконий, R^1 и R^2 каждый независимо представляет собой группу, имеющую анионную природу, например гидрид, галоид, анион фосфоната или сульфоната, алкил- или алкоксигруппу, арил- или арилоксигруппу, амидгруппу, силилгруппу и т.д. C_p независимо представляет собой лиганд η^5-циклопентадиенильного типа и обычно выбирается из η^5-циклопентадиенила, η^5-инденила, η^5-флуоренила и их различно замещенных производных, R^3 может независимо от природы других заместителей иметь одно из определений лиганд C_p или R^1 или R^2 групп.

"Мостиковые" металлоцены также представляют особый интерес, в которых две группы C_p и R^3, одинаковые или разные, связаны ковалентным "мостиком", который обычно содержит также другие атомы углерода или гетероатомы. Известные способы получения вышеупомянутых компонентов раскрыты, например, в публикации H. Sinn, W.Kaminsky, in Adv. Organomet. Chem., vol. 18 (1980), p 99 и в патенте США 4542199.

Каталитические системы, основанные на металлоценах, обычно допускают высокую активность полимеризации, которая может быть достигнута в присутствии алюмоксана в значительном молярном избытке по отношению к металлу M с атомным отношением Al/M обычно между 500 и 5000. Это создает наличие относительно большого количества алюминия в полученных таким образом полиолефинах, последовательно делая их неподходящими для многих приложений, в которых присутствие ионов металла не является допустимым, например, когда требуются изолирующие свойства или совместимость с пищевыми продуктами.

К тому же, алюмоксаны и особенно метилалюмоксаны, которые обычно используют активаторы (промоторы), требуют относительно сложных способов синтеза и консервации, которые делают их применение в различных приложениях затруднительным по сравнению с менее дорогостоящими традиционными каталитическими системами на основе хлоридов титана или ванадия и алюмоалкилов.

Недавно были разработаны более новые типы металлоценов, которые способны к полимеризации олефинов также без алюминиевых компонентов и особенно алюмоксанов. Эти системы обычно основаны на образовании каталитических разновидностей катионной природы, получаемых с помощью контактирования соответствующего металлоцена с сильными кислотами Льюиса. Различные катионные системы этого типа описаны, например, в публикациях R.R.Jordan "Advances in organometallic Chemistry", vol.32 (1990), pp.325-387, и X.Yang et al. "Journal of the American Chemical Society", vol.116 (1994), p. 10015, в которых приводятся вместе с подробным описанием многочисленные ссылки на патенты соответствующей области.

Активность катионных металлоценовых каталитических систем в общем ниже, чем высокая активность систем, использующих метилалюмоксаны вопреки обширной диффузии образующегося вещества.

Небольшое увеличение активности катализаторов, содержащих металлоцены переходных металлов, особенно Ti и Zr, наблюдалось в способах олиго- и полимеризации альфа-олефинов, выполняемых в полярных растворителях. F. S. Duiachkovskii et al. "Journal of Polimer Science, Part C", vol. 16 (1967) pp. 1333-1339, описывает увеличение постоянной олигомеризации 1-децена в присутствии каталитической системы, полученной контактированием метилхлорида циклопентадиенилтитана с алюмометилдихлоридом, когда среда растворителя варьировалась от бензола до дихлорэтана. Там же описывается способ полимеризации этилена в дихлорэтане, используя ту же самую каталитическую систему в электрическом поле. В каждом случае наблюдаемая производительность была мала. Способ полимеризации олефинов в таком растворителе, как дихлорэтан, является неприемлемым для промышленного использования из-за больших трудностей очистки полимера, полученного этим способом, и из-за высокой стоимости самого процесса.

Патент Германии 4426122 (Ниппон Ойл) раскрывает применение органического соединения, содержащего по меньшей мере одну фторводородную связь для увеличения активности каталитической системы, содержащей металлоцен металла IV группы Периодической таблицы и метилалюмоксан (MAO). Однако в этом случае также наблюдается относительно малое увеличение активности и в присутствии MAO с соответствующими отмеченными выше недостатками.

Европейский патент N 648768 относится к катализатору полимеризации, содержащему

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

ионный металлоцен и основание Льюиса. Увеличение активности полимеризации наблюдается при высокой температуре с диизобутилфталатом, но известно, что сильные основания Льюиса, раскрытые в этом патенте, обладают отравляющим эффектом на катализатор полимеризации олефина, что делает их использование непригодным для многих процессов при температурах от низкой до средней.

Поэтому необходимость в металлоценовых катализаторах с высокой активностью, исключающих применение алюмоксанов в качестве активаторов, остается велика.

Заявитель с удивлением обнаружил, что активность металлоценовых катализаторов, не содержащих алюмоксаны, значительно увеличивается в присутствии особых органических веществ, не содержащих металлов.

Одной из задач настоящего изобретения является создание улучшенного катализатора для (со)полимеризации альфа-олефинов, содержащего следующие компоненты, в контакте друг с другом:

(A) металлоценовая производная металла, выбранного из группы, включающей переходные металлы и лантаниды, способные сами по себе промотировать полимеризацию олефинов без органоокисленных соединений металлов 13 или 14 групп Периодической таблицы элементов,

(B) вещество, не содержащее атомов металла, отличающееся тем, что это вещество (B) состоит из апротонного полярного соединения, имеющего слабую способность к образованию координационной связи.

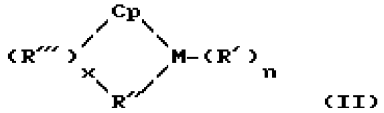
Вторая задача настоящего изобретения относится к усовершенствованному способу (со)полимеризации альфа-олефинов, отличающемуся тем, что его проводят в присутствии вышеописанного усовершенствованного катализатора.

Термин "(со)полимеризация альфа-олефинов", используемый здесь и далее в тексте и формуле изобретения, относится и к гомополимеризаии и сополимеризации альфа-олефинов друг с другом или с другим этиленненасыщенным, способным к полимеризации соединением.

Металлоценовая производная (A) по настоящему изобретению является металлорганическим соединением металла переходной группы или лантанидом, предпочтительно металлом, выбираемым из Ti, Zr и Hf, характеризующаяся присутствием по меньшей мере одной η^5-циклопентадиенильной группой, связанной координационной связью с металлом, и способностью промотировать полимеризацию альфа-олефинов также без органоокисленного соединения метила из 13 или 14 групп Периодической таблицы. Эти органоокисленные соединения являются мономерными или полимерными металлорганическими производными, содержащими по меньшей мере один атом кислорода, связанный с металлом из 13 или 14 группы Периодической таблицы, например алюмоксанами, особенно метилалюмоксаном, галоидоксанами или станно-оксанами, которые широко используются в качестве сокатализаторов многих каталитических систем на основе металлоценов.

Элементы кремний и углерод, принадлежащие к 14 группе Периодической таблицы элементов, не рассматриваются в качестве металлов для целей настоящего изобретения. В соответствии с настоящим изобретением термин "переходные металлы" относится к металлам 3-10 групп Периодической таблицы, тогда как "лантаниды" являются металлами, имеющими атомный номер между 57 и 71.

Металлоценовые производные (A) определенного выше типа известны и широко описаны в литературе. Они обычно состоят из ионной (анион-катионной) системы, в которой катион содержит металлоцен. Эти металлоценовые производные (A) могут быть получены различными способами, описанными в литературе, обычно посредством реакции металлоцена с соединением, способным к экстракции группы, связанной сигма-связью с металлом, с образованием катионной формы. Металлоцены, пригодные для образования этих ионных металлоценновых производных, имеют следующую общую формулу:



(II)

где M представляет собой металл, выбираемый из 3-5 групп металлов, или из группы лантанидов в Периодической таблице элементов,

C_p является анионом, содержащим с η^5-циклопентадиенильное кольцо, связанное координационной связью с металлом M,

каждый из nR' независимо представляет собой замещающую группу, выбираемую из гидрида, галоида, C_1-C_8 алкилгруппы, C_3-C_{12} алкилсилилгруппы, C_5-C^8 циклоалкилгруппы, C_6-C_{10} арилгруппы, C_1-C_8 алкоксилгруппы, C_1-C_8 карбоксилгруппы, C_2-C^{10} диалкиламидгруппы и C_4-C_{20} алкилсилиламидгруппы,

R'' представляет собой замещающую группу той же природы, что и предыдущие группы R', независимо выбираемую из них, или второй анион, содержащий η^5-циклопентадиенильное кольцо, связанное координационной связью с металлом M,

R''' представляет собой двухвалентную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода, необязательно содержащую один или более гетероатомов, предпочтительно O, N, P или Si, которые связаны мостиковой связью между C_p и R'' ковалентной связью. R''' предпочтительно выбирается из алкиленового, диалкилсилиленового, диарилсилиленового, алкил- или арил- амино или фосфиновых радикалов, арилена, арилен-бис-алкилена и т.д.,

n является целым числом и равным валентности M < 2,

x = 0 или 1.

В компонентах, имеющих приведенную выше формулу (II), когда x = 0, две группы R'' и C_p не связаны друг с другом мостиковой связью. Типичными не ограничивающими

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

примерами значениями R''' являются метилен-, 1,2-этилен-, диметилсилиленгруппы.

Металл M в соединении, имеющем формулу (II), предпочтительно выбирается из титана, циркония или гафния в их состоянии окисления, равном +4. В этом случае в формуле (II) предпочтительно n = 2.

Согласно настоящему изобретению группы R' в формуле (II) могут каждая независимо представлять собой гидрид или галоид, например хлорид или бромид, C_1-C_8 алкилгруппу, например метил, этил, бутил, изопропил, изоамил, октил, бензил, C_3-C_{12} алкилсилилгруппу, например триметилсилил, триэтилсилил или трибутилсилил, циклоалкилгруппу, например циклопентил или циклогексил, C_6-C_{10} арилгруппу, например фенил или толуол, C_1-C_8 алкоксилгруппу, например метоксил, этоксил изо- или втор-бутоксил, или снова C_2-C_{10} диалкиламид или C_4-C_{20} алкилсилиламидгруппу, предпочтительно типа, который может быть представлен общей формулой $-NR^4R^5$, где R^4 и R^5 являются алкилгруппами, имеющими от 1 до 4 атомов углерода, например метил, этил или бутилгруппы, или в случае алкилсилиламидов, алкилсилил, имеющий от 3 до 6 атомов углерода, например, триметилсилил или триэтилсилил. Группы R', где n = 2, могут быть также присоединены друг к другу ковалентной связью для образования циклической структуры, содержащей металл M. $(R')_2$ группами являются, например, 1,4-тетра-метилен, этилендиоксид или малонатгруппы.

Группы R' (II) предпочтительно представляют собой радикал, выбираемый из хлорида, метила, бензила и диэтиламина.

В особенно предпочтительной форме группы R' являются одинаковыми.

Согласно настоящему изобретению группа C_p в формуле (II) является анионом, содержащим η^5-циклопентадиенильное кольцо, которое предпочтительно образуется (формально посредством экстракции иона H^+) из молекулы циклопентадиена, индена или флуорена, или из производной одного из вышеупомянутых соединений, в которых один или более атомов углерода молекулярного каркаса (включенного или не включенного в циклопентадиенильное кольцо) замещаются C_1-C_8 алкил или силиалкилгруппой, или C_6-C_{10} арил или арилоксигруппой или C_1-C_8 алкоксилгруппы. Эта C_p-группа может быть сконденсирована с одним или более другими ароматическими кольцами, как в случае, например, 4,5-бензоинденила. Типичными, но не ограничивающими примерами таких C_p-групп, являются циклопентадиенил, инденил, 4,5,6,7-тетрагидроинденилгруппы и соответствующие метилзамещенные группы.

Как определено выше, R'' в формуле (II) может представлять собой или группу, включенную в приведенное выше определение R' или предпочтительно группу, включенную в приведенное выше определение C_p. В последнем случае R'' может быть циклопентадиениловым анионом, таким же или отличным от C_p.

Когда x = 1, группа R'' связана с группой C_p мостиком R''', в этом случае она очевидно представляет собой группу, включенную в определение R' или C_p соответственно, но имеющую позицию, замещенную связью с мостиком R'''.

Металлоцены, имеющие приведенную выше формулу (II), известны и могут быть приготовлены одним из обычных способов, пригодных для этого случая, описанных в справочниках по синтезу металлорганических соединений или в обширной патентной литературе, относящейся к использованию металлоакенов в полимеризации олефинов.

Как отмечено выше, металлоценовые производные (A) по настоящему изобретению могут быть получены путем экстракции группы, связанной сигма-связью с металлом M в соединение, имеющее указанную выше формулу (II). Эти реакции предпочтительно выполняются в инертной жидкой среде, предпочтительно углеводороде, и обычно выполняются путем контактирования соединения с формулой (II) с подходящим сокатализатором (C), способным активировать образование катионных форм.

Примеры этих реакций качественно суммированы и приведены ниже, которые, однако, не ограничивают объем настоящего изобретения

i) предварительной реакцией металлоцена приведенной выше формулы (II) с алкилирующим агентом, предпочтительно триалкил алюминием, при молярном избытке 5-50/1, с последующей реакцией при стехиометрическом соотношении к металлу M с сильной кислотой Льюиса, например три(пентафторфенил)бор или с ионным соединением, катион которого способен к экстракции одной из групп R' или R'' и образованию нейтрального соединения, и анион которого является некоординирующим,

ii) реакцией согласно предшествующему пункту i) без предварительного взаимодействия с алкилирующим веществом, когда по меньшей мере одна из групп R' или R'' металлоцена формулы (II) является алкилом или алкиленом,

iii) реакцией металлоцена формулы (II) при молярном избытке, предпочтительно равном 5-50/1, триалкил-алюминия или галоидалкилалюминия, определяемого формулой AlR_mX_{3-m}, где R является C_1-C_8 алкилгруппой, линейной или разветвленной, или их смесью, X является галогеном, предпочтительно хлором или бромом, а m является десятичным числом в диапазоне от 1 до 3.

Металлоценовые катализаторы, активные при полимеризации олефинов без алюмоксанов, пригодные в качестве компонента (A) катализатора по настоящему изобретению, описаны, например, в публикациях, упомянутых выше, относящихся к известным катионным металлоценовым производным, а также в следующих патентных публикациях: европейский патент с номерами EP-A 522581, EP-A 495375, EP-A 520732, EP-A 478913, EP-A 468651, EP-A 427697, EP-A 421659, EP-A 418044, международные патенты с номерами WO 92/00333, W092/05208, патенты США 5064802, 2827446, 5066739.

Неограничивающие примеры металлоценовых производных (A), которые

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

могут быть использованы для образования катализатора по настоящему изобретению, приводятся в табл. 1 со ссылками на соответствующие предшественники, из комбинации которых они получены. Соответственно, каждое металлоценовое соединение в левой колонке может быть объединено с каждым ионизирующим соединением в правой колонке.

Настоящее изобретение также охватывает такие компоненты (А), которые состоят или получены исходя из металлоцена, принадлежащего к любой одной из вышеописанных групп, которые нанесены на неорганическую или полимерную органическую сплошную инертную среду, предпочтительно выбираемую из инертных неорганических оксидов, более предпочтительно выбираемых из оксида алюминия, оксида кремния и алюмосиликатов. Эти нанесенные комплексы могут быть получены с помощью пропитки носителя раствором металлического комплекса в инертном растворителе, или они могут быть приготовлены способами, которые включают образование относительно стабильных химических связей между комплексным соединением и носителем. Ионные металлоценовые производные на носителях активны при полимеризации олефинов без алюмоксанов или других органоокисленных компонентов непереходных металлов и способы их получения описаны в литературе, например в европейском патенте N EP-A 522581 и международном патенте WO 91/09882.

Компонент (В) катализатора согласно настоящему изобретению состоит из апротонного полярного соединения со слабой координационной связью. Эти соединения отличаются высокой полярностью молекулы и, следовательно, высокой диэлектрической константой, предпочтительно равной или более 3, более предпочтительно равной или более 4. Они должны иметь также слабую способность образовывать координационную связь.

Согласно настоящему изобретению способность образовывать координационную связь химического соединения определяется так, как указано в публикации V. Gullmann "Coordination Chemislry Review", vol. 18 (1976), pp. 229-231. В частности, способность образовывать координационную связь компонента В (называемое также "донорным числом", DN) определяется уравнением

$DN_B = -H_{BSbC_{15}}$, где $H_{BSbC_{15}}$ является молярной энтальпией, выраженной в ккал, измеренной с помощью взаимодействия В с $SbCl_5$ в очень разбавленном растворе дихлорэтана.

Соединение, подходящее для использования в качестве компонента (В), согласно настоящему изобретению должно предпочтительно иметь способность образовывать координационную связь (DN), равную или меньшую 10 ккал/моль, более предпочтительно равную или меньшую 5 ккал/моль.

Для целей настоящего изобретения предпочтительно, чтобы контакт между (А) и (В) давал увеличение только для обратимых физических или химических взаимодействий.

Компонент (В) катализатора по настоящему изобретению предпочтительно состоит из полярного соединения со слабой координационной связью или смеси соединений, которые содержат атомы углерода и/или кремния и один или более гетероатомов или гетерогрупп, например, галогенов, предпочтительно хлор или фтор, атомы О, N, P или S со слабой координационной связью, например, в случае бедных электронами соединений, таких как пентафторанизол или в пространственно затрудненных эфирах, карбонатах или аминах, таких как 2,6-ди-т- бутиланилин, 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран или 2,5-ди-т- бутилфуран.

Компонент (В) по настоящему изобретению предпочтительно состоит из мономерного соединения, имеющего от 1 до 30 атомов углерода, или смеси этих соединений, хотя полимерные соединения, также имеющие более 30 атомов углерода, не исключаются из объема настоящего изобретения.

Предпочтительными компонентами (В) являются органические соединения, содержащие по меньшей мере один гетероатом, выбираемый из О, N, P или S, которые имеют способность образовывать координационную связь или донорное число (DN) меньше 5 ккал/моль. Особенно предпочтительными компонентами (В) являются органические соединения, содержащие атом(ы) О, N, P или S, связанные по меньшей мере с одним фторированным атомом углерода или с фторированным ароматическим кольцом. Также предпочтительными являются фторированные гетероароматические соединения.

Типичными, но не ограничивающими примерами соединений, которые могут быть использованы в качестве компонента (В) в настоящем изобретении, являются:

галоидированные простые эфиры, например 3-перфторгексил-1,2- эпоксипропан, 3-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-1,2-эпоксипропан, 2- трифторметилтетрагидрофуран, 2-трихлорметилтетрагидрофуран, 1,1,2,2-тетрафторметиловый эфир, 1,1,2-трифтор-2-хлорэтил-2,2,2-трифторэтиловый эфир, 2,2,2-трифторэтилэтиловый эфир, 2,2,2-трифторэтилтриэтиловый эфир, 2,5-дифтортетрагидрофуран, 2,2,2-трифторэтилтриметилсилиловый эфир, 2,2,2-трифторэтилтрифенилсилиловый эфир, 2-метокси-1,1,1-трифторпропан, 2,2,2-трифторэтоксициклогексан, пентафторанизол, 2-трифторметилтетрагидропиран,

галоидированные слабые амины, например пентафторпиридин, перфтор-N-метилморфолин, N-трифторметилпиррол,

стерически связанные и/или электронно стабилизированные амины или эфиры, например 2,6-ди-т-бутилпиридин, 1,3-диметоксибензол, 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран, 2,5-ди-т-бутилтетрагидрофуран.

Содержание компонента (В) в катализаторе по настоящему изобретению в молях обычно находится в избытке по отношению к весу в грамм-атомах переходного металла или лантанида металлоценового производного. Соотношение между молями (В)

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

и количеством молей металлоцена предпочтительно находится в пределах от 2 до 10000, более предпочтительно - между 20 и 500.

Катализатор по настоящему изобретению может быть приготовлен путем простого смешения компонентов (А) и (В) в желаемых пропорциях. Температура, в пределах которой два компонента имеют достаточную стабильность, вообще не является критической. Контактирование предпочтительно при температурах от комнатной до температуры полимеризации.

Контактирование между (А) и (В) предпочтительно выполняется в инертной жидкой среде, в которой растворимым является по меньшей мере компонент (В). Эта жидкая среда может быть тем же самым растворителем полимеризации, если полимеризация проводится в растворителе или также мономером, который должен быть полимеризован. Предпочтительными жидкими средами являются углеводородные растворители, обычно используемые при полимеризации олефинов, например гексан, гептан, толуол и т.д.

Компоненты (А) и (В) предпочтительно вступают в контакт друг с другом в начале полимеризации в течение времени, по меньшей мере равного минимальному периоду, необходимому для завершения желаемой активации компонента (А). Этот период обычно составляет от 20 секунд до 15 минут, в зависимости от соответствующей природы двух компонентов. Очевидно, что контакт между двумя компонентами (А) и (В) может быть продлен свыше этого предела без любого неудобства, а поэтому катализатор по настоящему изобретению может быть транспортирован или сохранен до момента использования без любой особенной помехи, существующей из предосторожности и правил, обычно требуемых для удовлетворительной консервации одного компонента (А).

Кроме компонентов (А) и (В) катализатор по настоящему изобретению может содержать при желании или необходимости все другие известные компоненты, которые обычно используются в полимеризации альфа-олефинов, в которых компонент (А) как таковой используется в качестве катализатора.

Катализаторы по настоящему изобретению могут использоваться при (со)полимеризации олефинов для получения линейных полимеров, имеющих различные характеристики, как функция от олефина(ов), которые полимеризуются, и условий процесса. Альфа-олефины, которые могут быть полимеризованы с катализаторами по настоящему изобретению, предпочтительно содержат от 2 до 20 атомов углерода, а также могут содержать гетероатомы. Настоящий катализатор может предпочтительно быть использован в способах гомо- и сополимеризации 1-алкенов, таких как этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метилпентен, 1-октен, 1-децен, стирол и т.д., для получения аморфных или кристаллических полимеров с высоким молекулярным весом или при желании также с более низким молекулярным весом, причем полимеризацию проводят в соответствующих условиях, обычно известных из уровня техники.

Катализаторы по настоящему изобретению могут быть использованы с превосходными результатами при полимеризации этилена для получения линейного полиэтилена и при сополимеризации этилена с пропиленом или высшими альфа-олефинами для получения сополимеров, имеющих различные характеристики в зависимости от специфических условий полимеризации и количества и структуры альфа-олефина самого по себе, используемого в качестве сомономера. Катализатор по настоящему изобретению может быть также удобно использован для трехмерной полимеризации этилена, пропилена и диена для получения вулканизированных каучуков EPDM типа.

Когда компонент (А) соответствующим образом структурирован для этой цели, настоящий катализатор может быть также преимущественно использован для стереоселективной полимеризации альфа-олефинов, предпочтительно содержащих от 3 до 20 атомов углерода, для получения изо- или синдиотактических полиолефинов с высокой стереоспецифичностью. Изо- или синдиотактическая ориентация особенно зависит от структуры полимеризуемого альфа-олефина. Например, получены изотактические полимеры пропилена (изотактический полипропилен) и 1-бутен (изотактический поли-1-бутен) и синдиотактические полимеры стирола и его гомологические заместители.

Катализаторы по настоящему изобретению могут быть использованы с превосходными результатами особенно во всех известных процессах полимеризации альфа-олефинов и особенно в процессах в суспензии при низком, среднем или высоком давлении и при температурах от 50 до 240°С, или в процессах в растворе в инертном растворителе, обычно работающем при давлении от 10 до 150 бар и температурах от 50 до 230°С. Водород обычно используется в качестве регулятора молекулярного веса. Предпочтительно, чтобы катализатор по настоящему изобретению использовался в способах полимеризации при температурах от 50 до 140°С.

Во всех случаях катализаторы по настоящему изобретению характеризуются значительным увеличением активности по отношению к активности, полученной с одним компонентом (А) без добавления полярного компонента (В) со слабой координационной связью. С усовершенствованным катализатором согласно настоящему изобретению неожиданно было получено увеличение в производительности до 15 раз по сравнению с производительностью с одним компонентом (А) при тех же условиях. Представляется, что более высокая активность по отношению к единственному компоненту (А) может быть получена из-за активизирующего и стабилизирующего эффекта компонента (В).

Согласно особому аспекту настоящею изобретения усовершенствованный катализатор для (со)полимеризации альфа-олефинов готовится отдельно в соответствии с одним из способов, отмеченных выше, а затем вводится в среду полимеризации. Катализатор может быть загружен первым в реактор для полимеризации с последующей загрузкой

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

смеси реагента, содержащей альфа-олефин и возможные сомономеры, или катализатор может быть загружен в реактор, уже содержащий смесь реагентов, или, наконец, смесь реагентов и катализатор могут быть поданы одновременно в реактор непрерывного типа.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения катализатор образуется in situ в реакторе полимеризации, например, с помощью загрузки компонентов (A) и (B) отдельно друг от друга в соответствующих пропорциях и, возможно, в присутствии инертного растворителя.

Согласно настоящему изобретению компонент (B) может быть также подан в реактор смешанным с потоком, содержащим мономер, компонент (A) подается отдельно.

Настоящее изобретение дополнительно раскрывается с помощью следующих примеров, которые, однако, являются чисто иллюстративными и не ограничивают объем изобретения.

Пример 1.

Раствор катализатора в соответствии с настоящим изобретением готовят следующим образом:

0.46 мл раствора 1.8 моля раствора дихлорэтил алюминия в толуоле ($AlEtCl_2$ 0.8 ммоль, коммерческий продукт ALDRICH) добавляют в раствор, полученный растворением 25.8 мг дихлорид бис(η^5-циклопентадиенил)титана (коммерческий продукт ALDRICH, 0.1 ммоль), очищенный сублимацией, в 15 мл безводного толуола, смесь перемешивают в течение 10 минут при комнатной температуре, полученный раствор имеет изначально оранжевую окраску, а затем темнеет до коричневатого цвета (компонент A).

Затем добавляют 0.6 мл пентафтороанизола (PFA, коммерческий продукт ALDRICH, 25 ммоль, компонент B), предварительно перегнанного на гидриде кальция, и смесь оставляют при помешивании в течение дополнительных 10 минут при комнатной температуре, получают оливково-зеленый раствор желаемого катализатора (молярное отношение Al/Ti/PFA=8/1/40), который хранят в инертной атмосфере.

100 мл толуола загружают в 250 мл пробирку с отводом в атмосфере азота, предварительно деаэрированную с помощью вакуум/азотного способа трижды. Азот затем замещают этиленом (чистотой 99.95%), проведена трехкратная промывка им, и давление этилена оставляют равным 101 КПа (1 атм).

4.9 мл (0.032 ммоль Ti) раствора катализатора, приготовленного так, как указано выше, затем загружают в пробирку. Реакция полимеризации начинается сразу же. Полимеризацию проводят в течение 10 минут, непрерывно подавая этилен для поддержания постоянного давления 101 КПа. Полимер выделяют осаждением в подкисленном метаноле и последующей промывкой ацетоном. После сушки в потоке воздуха при комнатной температуре в течение 24 часов получают 0.44 г полиэтилена с каталитической активностью 86 $г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \bullet 100\ КПа_{(этилена)} \bullet h)$.

Пример 2 (сравнительный).

Раствор известного катализатора был приготовлен аналогично вышеприведенному примеру 1, но без добавления PFA. Используют 23.9 мг дихлорид бис(η^5-циклопентадиенил)титана, 15 мл толуола и 0.42 мл $AlEtCl_2$ в растворе толуола (молярное отношение Al/Ti/PFA=8/1/250). Тест полимеризации этилена затем проводится, используя этот же катализатор (5.3 мл раствора, 0.032 ммоль Ti), выполняя те же операции, что и в примере 1. Получено 0.038 г полиэтилена с каталитической активностью 7 $г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \bullet 100\ КПа_{(этилена)} \bullet h)$.

Пример 3.

Раствор катализатора в соответствии с настоящим изобретением готовят следующим образом:

0.72 мл 10% раствора по объему триэтилалюминия в толуоле ($AlEt_3$, 0.516 ммоль, коммерческий продукт ALDRICH) добавляют к суспензии из 21.6 мг дихлорида этилен-бис-(η^5-инденил)циркония (коммерческий продукт WITCO, 0.052 ммоль) в 20 мл безводного толуола, получают желтую суспензию, которая затем светлеет.

8.6 мл раствора толуола, содержащего 26.4 мг три-(пентафторфенил)бора (0.052 ммоль) добавляют к той же суспензии, быстро получают прозрачный зеленый раствор (компонент A).

1.75 мл PFA (12.5 ммоль, компонент B), предварительно перегнанный на гидриде кальция, затем добавляют к зеленому раствору, и смесь оставляют, перемешивая в течение 10 минут при комнатной температуре, получают розовоокрашенный раствор желаемого катализатора (молярное отношение Al/Zr/PFA= 10/1/240), который сохраняют в инертной атмосфере.

Автоклав BUCHI с однолитровым стеклянным реактором, оборудованный пропеллерной мешалкой, термопарой и термостатической оболочкой, предварительно выдерживают в вакууме в течение 2 часов, а затем заполняют азотом. Эту же операцию вакуум/азот повторяют дважды. Затем вводят 500 мл безводного толуола (перегнанного на металлическом натрии) и накачивают этилен до давления 202 КПа (2 атм). Температура поднимается до 70 °C. Давление в автоклаве снижается, и в автоклав загружают 15.1 мл раствора катализатора, приготовленного как указано выше, в потоке этилена (0.024 ммоль Zr). Давление затем опять поднимают до 202 КПа с немедленным начетом реакции полимеризации, которая проводится в течение 10 минут, поддерживая температуру автоклава при 70°C при перемешивании и непрерывно подавая этилен для поддержания давления постоянным, равным начальному заданному значению. В конце реакции полимер выделяют осаждением подкисленным метанолом и последующей промывкой ацетоном.

После сушки при комнатной температуре в потоке воздуха получают 6.7 г полиэтилена с каталитической активностью 838 $г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \bullet 100\ КПа_{(этилена)} \bullet h)$.

Пример 4 (сравнительный).

Процедуры для приготовления катализатора и полимеризации, приведенные в примере 3, точно повторяют с тем единственным отличием, что PFA в компонент

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

(A) не добавляют.

После окончания полимеризации и промывки получают 1.0 г полиэтилена с каталитической активностью 125 $г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \bullet 100\ КПа_{(этилена)} \bullet h)$.

Примеры 5-12.

Готовят и тестируют 8 катализаторов полимеризации согласно тем же операциям, которые описаны выше для примера 3, с тем единственным отличием, что компонент (B), отличный от PFA, добавляют к раствору компонента (A) в соответствии с компонентами и количествами, приводимыми для каждого примера с 5 по 9 в нижеследующей табл. 2.

После окончания каждого теста полимеризации полимер выделяют и промывают точно так же, как описано в примере 3. Результаты приведены в табл. 2.

Пример 13.

Однолитровый автоклав, изготовленный и оборудованный так же, как в примере 3, заполняют 470 мл безводного толуола (перегнанного на металлическом натрии) и 30 мл безводного 1-гексена. Затем вводят этилен, а давление доводят до 202 КПа (2 атм). Температура поднимается до 40 °C. Давление в автоклаве снижается, и загружают 15 мл (0.023 ммоль Zr) раствора катализатора, приготовленного согласно предыдущему примеру 3, одновременно подавая этилен. Давление поднимаются до 202 КПа, реакция полимеризации начинается сразу и протекает в течение 10 минут, температура автоклава поддерживается 40°C при перемешивании, и непрерывно подают этилен для поддержания постоянного давления, равного начальному заданному значению. В конце реакции полимер выделяют с помощью осаждения подкисленным метанолом и последующей промывкой ацетоном.

После сушки при комнатной температуре в потоке воздуха получают 1.2 г сополимера этилен/1-гексен с каталитической активностью 155 $г_{(сополимера)}/(ммоль_{Zr} \bullet 100\ КПа_{(этилена)} \bullet h)$. Сополимер содержит мономерные звенья 1-гексена 4.2 мольных%, как было определено с помощью ^{1}H-NMR спектроскопии.

Пример 14 (сравнительный).

Процедуру полимеризации, приведенную в примере 13, точно повторяют с тем единственным отличием, что PFA в раствор компонента (A) не добавляют при изготовлении катализатора согласно примеру 3.

После окончания полимеризации и после осаждения подкисленным метанолом, появляются следы твердых частиц, которые дают несколько миллиграмм неохарактеризованного продукта после отделения и сушки. Таким образом, ионный катализатор, полученный согласно примеру 3, в результате является неактивным при сополимеризации этилена при указанных выше условиях при отсутствии активатора согласно настоящему изобретению.

Пример 15.

Раствор катализатора в соответствии с настоящим изобретением готовят следующим образом:

0.60 мл триэтилалюминия ($AlEt_3$ 4.01 ммоль) добавляют в раствор 11.7 мг дихлорида этилен-бис (η^5-циклопентадиенил)циркония (коммерческий продукт FLUKA, 0.04 ммоль) в 5 мл безводного толуола, получают тускло-желтый раствор.

Затем к этому раствору добавляют 3.88 мл раствора толуола, содержащего 37 мг трифенилкарбений тетракис-(пентафторфенил)бората (0.04 ммоль), и быстро получают прозрачный красный раствор (компонент A).

1.36 мл PFA (9,6 ммоль, компонент B), предварительно перегнанный на гидриде кальция, добавляют к красному раствору, и смесь оставляют при помешивании в течение дополнительных 10 минут при комнатной температуре и доводят до 50 мл общего объема безводным толуолом. Таким образом, полученный красноокрашенный раствор желаемого катализатора (молярное отношение Al/Zr/B/PFA= 100/1/1/240,[Zr]=0.8 ммоль/л) сохраняется в инертной атмосфере.

Реакцию полимеризации выполняют в соответствии с процедурой примера 3, но со следующими отличиями. 0.38 мл 10% толуольного раствора триэтилалюминия (0.2 ммоль) сначала добавляют по каплям и смешивают с 500 мл толуола в автоклаве, затем 0.63 мл ($5 \bullet 10^{-4}$ ммоль Zr) раствора катализатора, приготовленного так, как описано выше, загружают в потоке этилена. Реакцию полимеризации выполняют в течение 30 минут, поддерживая температуру в автоклаве 70°C при помешивании.

После высушивания при комнатной температуре в потоке воздуха получают 7.1 г полиэтилена с каталитической активностью 14210 $г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \bullet 110\ КПа_{(этилена)} \bullet h)$.

Пример 16 (сравнительный).

Точно повторяется процедура получения катализатора и полимеризация, как описано в примере 15, с тем единственным отличием, что PFA не добавляют к раствору компонента (A) во время приготовления катализатора.

В конце полимеризации и после осаждения подкисленным метанолом и высушивания восстановленного порошка получают 3.7 г полиэтилена с каталитической активностью 7400 $г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \bullet 100\ КПа_{этилена)} \bullet h)$.

Примеры 17 (сравнительный) и 18 (сравнительный).

Точно повторяется процедура получения катализатора и полимеризация, как описано в примере 15, с тем единственным отличием, что во время приготовления катализатора PFA заменяют на 9.6 моля диизобутилфталата (2.5 мл, Al/Zr/B/DIBF=100/1/1/240).

В конце полимеризации и после добавления подкисленного метанола не было обнаружено никакого осаждения полимера.

Тот же отрицательный результат получают при использовании 2.0 ммоль диизобутилфталата (0.53 мл, Al/Zr/B/DIBF=100/1/1/50).

Формула изобретения:

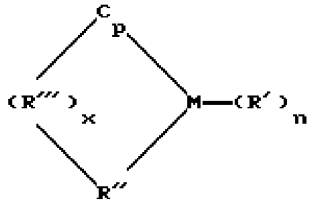
1. Катализатор (со)полимеризации альфа-олефинов, включающий следующие компоненты в контакте друг с другом: (A) ионное металлоценовое соединение металла, выбранного из группы, состоящей из переходных металлов 3-5 групп или

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

лантанидов Периодической таблицы элементов, способное само по себе промотировать полимеризацию олефинов, и (B) апротонное полярное органическое соединение, не содержащее атомов металла, в котором отсутствуют органоокисленные соединения металлов 13 или 14 групп Периодической таблицы элементов, характеризующийся тем, что соединение (B) содержит по крайней мере один гетероатом, выбранный из O, N, P и S, и имеет способность к образованию координационной связи, выраженную донорным числом, равным или менее 10 ккал/моль, и диэлектрическую постоянную, равную или большую 3.

2. Катализатор по п. 1, в котором указанное металлоценовое соединение включает или является производной металлоцена, имеющего формулу (II)



где M - металл, выбираемый из металлов 3-5 группы, или из группы лантанидов Периодической таблицы элементов;

C_p является анионом, содержащим η^5-циклопентадиенильное кольцо, связанное координационной связью с металлом M;

n R^1 каждый, независимо - заместитель, выбираемый из гидрида, галоида, C_1-C_8-алкильной группы

C_3-C^{12}-алкилсилильной группы

C_5-C_8-циклоалкильной группы,

C_6-C^{10}-арильной группы,

C_1-C_8-алкоксигруппы, C_1-C_8-карбоксильной группы, C_2-C_{10}-диалкиламидной группы и C_4-C_{20}-алкилсилиламидной группы;

R" - заместитель той же природы, что и предыдущие группы R', независимо выбираемые из них, или второй анион, содержащий η^5- циклопентадиенильное кольцо, связанное координационной связью с металлом M;

R"' представляет собой двухвалентную группу, имеющую 1 - 10 атомов углерода, необязательно содержащую один или более гетероатомов, предпочтительно O, N, P или Si, которые связаны мостиковой ковалентной связью между C_p и R" с ковалентной, причем R"' предпочтительно выбирают из алкиленового, диалкилсилиленового, диарилсилиленового, алкил- или ариламино или фосфиновых радикалов, арилена, арилен-бис-алкилена;

n является целым числом и равным валентности M < 2;

x = 0 или 1.

3. Катализатор по п.2, в котором в формуле (II) x = 1, R"' выбирают из алкилена, диалкилсилилена, диарилсилилена, арилена и арилен-бис-алкилена, а R" является вторым анионом, содержащим η^5-циклопентадиенильное кольцо, связанное координационной связью с металлом M.

4. Катализатор по п. 2, в котором в формуле (II) x = 0, а R" является вторым анионом, содержащим η^5-циклопентадиенильное кольцо, связанное координационной связью с металлом M.

5. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором металл указанного металлоценового соединения выбирают из группы, содержащей титан, цирконий и гафний.

6. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором указанное металлоценовое соединение имеет ионную природу, а металл M включается в катион.

7. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором указанное металлоценовое соединение в компоненте (A) находится в растворе или суспензии в инертной жидкой среде, предпочтительно аполярной.

8. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором указанное металлоценовое соединение в компоненте (A) наносится на инертную твердую среду, предпочтительно выбираемую из инертных неорганических оксидов, более предпочтительно выбираемую из оксида алюминия, оксида кремния и алюмосиликатов.

9. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный компонент (B) состоит из соединения, имеющего способность образовывать координационную связь (DN), менее или равную 5,0 ккал/моль.

10. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный компонент (B) состоит из органического соединения, содержащего атом(ы) O, N, P или S, связанные по меньшей мере с одним фторированным атомом углерода или с фторированным ароматическим кольцом.

11. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором указанным компонентом (B) являются фторированные гетероароматические соединения.

12. Катализатор по п.11, в котором указанный компонент (B) является пентафторанизолом.

13. Катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение между количеством в молях указанного соединения компонента (B) и весом в грамм-атомах переходного металла или лантанида в компоненте (A) находится в пределах 2 - 10000, предпочтительно 20-500.

14. Способ (со)полимеризации альфа-олефинов, включающий подачу указанного альфа-олефина и возможных сомономеров в реактор непрерывного или периодического типа и (со)полимеризацию смеси в суспензии или растворе в подходящей жидкой среде в присутствии катализатора полимеризации, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют катализатор по любому из пп.1-13.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что реакцию полимеризации проводят при 50 - 140°C.

16. Способ по п.14 или 15, отличающийся тем, что указанным альфа-олефином является этилен.

17. Способ по любому из пп.14-16, отличающийся тем, что указанный катализатор образуется in situ в реакторе полимеризации с помощью контакта

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

указанных компонентов (A) и (B) согласно п.1.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что указанный компонент (B) подается в реактор смешанным с альфа-олефином.

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

Таблица 1

Металлоцен	Со-катализатор (С)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$	
$(\eta^5\text{-THInd})_2ZrCl_2$	$AlEtCl_2$
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$	$AlR^6_3 + B(C_6F_5)_3$
$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]ZrCl_2$	$AlR^6_3 + [Ph_3C]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$(\eta^5\text{-Ind})Zr(NMe_2)_3$	$AlR^6_3 + [Bu^n_3NH]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$[Ph_2Si(\eta^5\text{-Ind})_2]ZrCl_2$	$AlR^6_3 + [PhNMe_2H]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$[Me_2Si(\eta^5\text{- Ind})_2]HfCl_2$	$AlR^6_3 + [Li]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$[Pr^i(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-Flu})]ZrCl_2$	$AlR^6_3 + [Li]^+ \bullet [Al(C_6F_5)_4]^-$
$[Me_2Si(\eta^5\text{-}C_5Me_4)(NBu^t)]TiCl_2$	$AlR^6_3 + [PhNMe_2H]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl(NMe_2)$	
$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2ZrMe_2$	$[Ph_3C]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiClMe$	$[Bu^n_3NH]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-THInd})_2]ZrMe_2$	$[PhNMe_2H]^+ \bullet [B(C_6F_5)_4]^-$
$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]TiMe_2$	$B(C_6F_5)_3$

Обозначения: Me = метил, Et= этил, Bu^t = трет-бутил, Bu^i = изо-бутил, Bz = бензил, Pr^i = 2,2-изопропилиден, Me_2Si = диметилсилилен, Ind = инденил, THInd = 4,5,6,7-тетрагидроинденил, Flu = флуоренил, 1,2-en =1,2-этилиден, Ph_2Si = дифенилсилилен, R^6 = (метил, этил или изобутил).

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2

Таблица 2

Полимеризация этилена.

Пример	Компонент (B)	Количество (B) (ммоль)	Выход полиэтилена (г)	Активность [$г_{(полиэтилена)}/(ммоль_{Zr} \cdot 100\ КПа_{(этилена)} \cdot h)$]
3	1,2,3,4,5-пентафторанизол (PFA)	12.5	6.7	838
4*	нет	0.0	1.0	125
5	трифторметилфениловый эфир	12.5	1.3	158
6	2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран	12.5	1.7	207
7	1,3-диметоксибензол	12.5	2.0	244
8	4-фторанизол	26.0	3.0	366
9	Пентафторпиридин	12.5	3.8	463
10*	Диизобутилфталат	12.5	0.0	0
11*	Диизобутилфталат	2.6	0.0	0
12*	Тетрагидрофуран	12.5	0.0	0

* - Сравнительный пример

RU 2174986 C2

RU 2174986 C2