



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010129117/04, 17.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2007 US 61/008,009

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2012 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 20.04.2013 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2249601 C2, 10.04.2005. RU 2258712 C2, 20.08.2005. EP 0853091 A1, 15.07.1998. WO 2007/030915 A2, 22.03.2007. US 6828395 B1, 07.12.2004. US 2005/085600 A1, 21.04.2005. WO 02/44222 A1, 06.06.2002.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.07.2010

(86) Заявка РСТ:
US 2008/013792 (17.12.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/082451 (02.07.2009)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2,
стр. 1, секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

БЛУД Марк У. (US),
САВАТСКИ Брюс Дж. (US),
ОСКАМ Джон Х. (US),
ДЕЙВИС Марк Б. (US),
ДЖЕКсон Дуглас Х. (US),
ЛИНН Тимоти Р. (US),
ЗИЛКЕР Даниел П. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЮНИВЕЙШН ТЕКНОЛОДЖИЗ, ЛЛК (US)

(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ БИМОДАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Предлагается способ осуществления реакции полимеризации в газофазном реакторе полимеризации с получением бимодального полимера при регулировании активности композиции бимодального катализатора полимеризации в реакторе путем регулирования концентрации по меньшей мере одного введенного конденсирующего агента (ВКА) в реакторе. ВКА представляет собой гексан, изогексан, пентан, изопентан, бутан или изобутан, а бимодальная каталитическая

композиция включает каталитически активное соединение, содержащее элемент 15 группы и металл (катализатор ВММ, предназначенный для катализа полимеризации фракции продукта с высокой молекулярной массой), и металлоценовое каталитически активное соединение (катализатор НММ, предназначенный для катализа полимеризации фракции продукта с низкой молекулярной массой). Способ позволяет регулировать активность по меньшей мере одного из компонентов катализатора, входящего в состав

каталитической композиции, на протяжении реакции полимеризации, предназначенной для получения бимодального полимера, с целью

регулирования распределения молекулярной массы этого полимера. 11 з.п. ф-лы, 5 ил., 1 пр.

R U 2 4 7 9 5 9 3 C 2

R U 2 4 7 9 5 9 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010129117/04, 17.12.2008**

(24) Effective date for property rights:
17.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2007 US 61/008,009

(43) Application published: **27.01.2012 Bull. 3**

(45) Date of publication: **20.04.2013 Bull. 11**

(85) Commencement of national phase: **19.07.2010**

(86) PCT application:
US 2008/013792 (17.12.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/082451 (02.07.2009)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
seksija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

**BLUD Mark U. (US),
SAVATSKI Brjus Dzh. (US),
OSKAM Dzhon Kh. (US),
DEJVIS Mark B. (US),
DZhEKSON Duglas Kh. (US),
LINN Timoti R. (US),
ZILKER Daniel P. (US)**

(73) Proprietor(s):

JuNIVEJShN TEKNOLODZhIZ, LLK (US)

(54) METHOD OF CONTROLLING BIMODAL CATALYST ACTIVITY DURING POLYMERISATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of conducting a polymerisation reaction in a gas phase polymerisation reactor to obtain a bimodal polymer while controlling activity of a bimodal polymerisation catalyst composition in the reactor by controlling concentration of at least one induced condensing agent (ICA) in the reactor. The ICA is hexane, isohexane, pentane, isopentane, butane, or isobutane, and the bimodal catalyst composition includes a Group 15 and metal containing catalytically active compound (HMW catalyst for catalysing

polymerisation of a high molecular weight fraction of the product), and a metallocene catalytically active compound (LMW catalyst for catalysing polymerisation of a low molecular weight fraction of the product).

EFFECT: method enables to control activity of at least one of the catalyst components included in the catalyst composition during the polymerisation reaction, meant for producing a bimodal polymer in order to control molecular weight distribution of said polymer.

12 cl, 5 dwg, 1 ex

Перекрестные ссылки на связанные заявки

В настоящей заявке заявлены права на преимущества заявки №61/008 009, поданной 18 декабря 2007 г., содержимое которой полностью включено в настоящее описание в качестве ссылки.

5 Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к регулированию реакций газофазной полимеризации. Некоторые предпочтительные варианты изобретения представляют собой способы регулирования активности каталитических композиций, предназначенных для каталитического действия в реакциях полимеризации, в которых получают бимодальные полимерные продукты (например, бимодальный полиэтилен или другие полиолефиновые продукты) путем регулирования концентрации изопентана или по меньшей мере одного другого введенного конденсирующего агента (ВКА) в реакторе полимеризации.

15 Предпосылки создания изобретения

В настоящем описании под выражением «каталитическая композиция» понимают катализатор, или более одного катализатора, или каталитическую систему, подходящую для ускорения реакции полимеризации.

20 Успехи в области полимеризации и катализа привели к возможности получения многих новых полимеров, обладающих улучшенными физическими и химическими свойствами, используемых при приготовлении широкого разнообразия превосходных продуктов и изделий. Разработка новых катализаторов позволила значительно расширить выбор процессов полимеризации для получения конкретного полимера.

25 Также успехи в области технологии полимеризации обеспечили появление более эффективных, высокопродуктивных процессов с улучшенными экономическими показателями. Показателем этих успехов является разработка технологии, в которой применяют металлоценовые каталитические системы и другие улучшенные каталитические системы типа металлоценовых.

30 В промышленности важно получение «бимодальных» полимеров. Бимодальный полимер содержит по меньшей мере одну фракцию с низкой молекулярной массой и по меньшей мере одну фракцию с высокой молекулярной массой, и имеет такое распределение молекулярных масс, которое задает определяемую (относительно высокую) молекулярную массу для фракции с высокой молекулярной массой и другую определяемую (относительно низкую) молекулярную массу для фракции с низкой молекулярной массой. Полимодальный полимер содержит по меньшей мере две (например, две, три или более) фракции с различной молекулярной массой, и имеет распределение молекулярной массы, которое определяет различные определяемые молекулярные массы для каждой фракции с отличающейся молекулярной массой. В настоящем изобретении под выражением «бимодальный полимер» понимают любой полимер из широкого класса полимодальных полимеров, независимо от того, содержит ли он только две или более двух фракций с различной молекулярной массой.

45 Распределение молекулярной массы для бимодального полимера иногда определяют отношением средневзвешенной молекулярной массы фракции с высокой молекулярной массой к средневзвешенной молекулярной массе фракции с низкой молекулярной массой. Другим параметром, который иногда применяют для описания распределения молекулярной массы бимодального полимера (или каждой фракции такого полимера с различной молекулярной массой), является показатель полидисперсности M_w/M_n , в котором M_w обозначает средневзвешенную молекулярную массу, а M_n обозначает среднечисленную молекулярную массу. Каждая фракция

молекулярных масс бимодального полимера обычно обладает различной плотностью.

Было бы желательным регулировать активацию по меньшей мере одного из компонентов катализатора (т.е. число M компонентов катализатора, где величина M составляет не менее единицы), входящего в состав каталитической композиции для полимеризации (например, каталитической системы для полимеризации), включающей N компонентов катализатора (где N представляет собой число не менее двух, и $N > M$), на протяжении реакции полимеризации (катализируемой катализатором или каталитической системой), предназначенной для получения бимодального полимера, с целью регулирования распределения молекулярной массы этого полимера.

В настоящем описании под выражением «бимодальная каталитическая композиция» (или «бимодальная каталитическая система») понимают каталитическую композицию (или каталитическую систему), пригодную в качестве катализатора реакции полимеризации с получением бимодального полимера. Бимодальная каталитическая композиция включает по меньшей мере два каталитически активных соединения: по меньшей мере одно (иногда его в данном описании называют «катализатором ВММ»), ускоряющее полимеризацию фракции продукта с высокой молекулярной массой, и по меньшей мере одно (которое иногда называют в настоящем описании «катализатором НММ»), ускоряющее полимеризацию фракции продукта с низкой молекулярной массой.

В типичных реакциях полимеризации в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем используют непрерывный цикл. В одной части цикла циркулирующий поток газа (иногда его называют рециркулирующим потоком или сжижающей средой) нагревают в реакторе за счет тепла, выделяющегося при полимеризации. Это тепло отводят от рециркулирующего потока в другую часть цикла с использованием системы охлаждения, находящейся снаружи реактора. Обычно в газофазном процессе для получения полимерного продукта в псевдооживленном слое рециркулирующий поток представляет собой первичный газообразный поток, содержащий один или более мономеров, который непрерывно циркулирует через псевдооживленный слой в присутствии катализатора в условиях реакции. Рециркулирующий поток удаляют из псевдооживленного слоя и (после охлаждения) возвращают обратно в реактор. Одновременно из реактора выгружают полимерный продукт и добавляют свежий мономер для замены полимеризованного мономера.

В некоторых обычных реакциях полимеризации газофазная реакторная система с псевдооживленным слоем действует в «конденсированном режиме» (см., например, WO 2007/030915), в котором рециркулирующий поток охлаждают до температуры, которая ниже точки росы смеси, находящейся в реакторе. Обычно это осуществляют включением по меньшей мере одного введенного конденсирующего агента (ВКА), в приемлемой концентрации или концентрациях, в рециркулирующий поток (и посредством регулирования температуры рециркулирующего потока) так, чтобы часть рециркулирующего газового потока сконденсировалась. Полученный рециркулирующий поток содержит захваченную жидкость.

Краткое изложение сущности изобретения

В одном из классов предпочтительных вариантов настоящего изобретения новый способ включает стадию осуществления реакции полимеризации в реакторе газофазной полимеризации (катализируемой композицией бимодального катализатора полимеризации) с целью получения бимодального полимера при регулировании активности композиции бимодального катализатора полимеризации посредством регулирования концентрации по меньшей мере одного введенного конденсирующего

агента (ВКА) в реакторе, таким образом осуществляется регулирование по меньшей мере одного из свойств бимодального полимера. Концентрацию каждого ВКА можно регулировать путем изменения концентрации ВКА или поддержания концентрации по меньшей мере практически постоянной. В некоторых предпочтительных вариантах регулируют концентрацию каждого ВКА в наборе из по меньшей мере двух ВКА в реакторе газофазной полимеризации, с целью регулирования активности композиции бимодального катализатора полимеризации в реакторе. В определенном классе предпочтительных вариантов по меньшей мере один ВКА, концентрацию которого регулируют, представляет собой или включает изопентан. Примерами ВКА, концентрации которых регулируют в некоторых предпочтительных вариантах, служат гексан, изогексан, пентан, изопентан, бутан, изобутан и другие углеводородные соединения, которые не реакционноспособны в процессе полимеризации.

В некоторых предпочтительных вариантах композиция бимодального катализатора, активность которого регулируют в соответствии с настоящим изобретением, включает каталитически активное соединение, включающее элемент 15 группы и металл, а также металлоценовое каталитически активное соединение (предпочтительно в виде суспензии с нанесенным алюмооксидом), и балансирующий раствор того или иного из этих двух каталитически активных соединений.

Регулирование концентрации ВКА (например, изопентана) в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно регулирует относительную активность катализатора ВММ в составе применяемой бимодальной каталитической композиции (например, каталитически активного соединения, содержащего элемент 15 группы и металл, в составе бимодальной каталитической композиции, упомянутой в предыдущем абзаце), и катализатора НММ бимодальной каталитической композиции (например, металлоценового каталитически активного соединения в составе каталитически активной композиции, упомянутой в предыдущем абзаце), таким образом можно регулировать относительные количества фракций с высокой и низкой молекулярной массой получаемого бимодального продукта.

Повышение концентрации ВКА (например, изопентана) в газофазном реакторе в процессе полимеризации может способствовать повышению активности компонента бимодальной каталитической композиции, который катализирует полимеризацию фракции ВММ бимодального полимерного продукта (например, компонента катализатора вышеупомянутой каталитической композиции, содержащего элемент 15 группы и металл) относительно другого компонента бимодальной каталитической композиции, который катализирует полимеризацию НММ фракции продукта (например, металлоценового компонента катализатора вышеупомянутой композиции), таким образом увеличивается количество получаемой фракции ВММ по отношению к количеству получаемой фракции НММ.

В некоторых предпочтительных вариантах способ в соответствии с настоящим изобретением включает стадию регулирования активности бимодальной каталитической системы в реакторе полимеризации посредством регулирования (например, изменения или поддержания по меньшей мере практически постоянной) концентрации изопентана (или по меньшей мере одного другого ВКА) в реакторе в процессе проведения реакции полимеризации с целью получения бимодального полиэтиленового продукта (таким образом регулируют свойства продукта), причем каталитическая система включает каталитически активное соединение, содержащее элемент 15 группы и металл (предпочтительно соединение, определенное ниже как «соединение 1») (которое называют также «добензил бис(ариламило)циркония») для

ускорения полимеризации фракции продукта с высокой молекулярной массой (ВММ), и металлоценовый компонент катализатора (предпочтительно включающий лиганды, связанные с дихлоридом циркония или диметилцирконием) для ускорения полимеризации фракции продукта с низкой молекулярной массой (НММ). В
5 настоящем описании выражение «лиганд» может обозначать замещенные циклопентадиенильные кольца у циркония. В особенно предпочтительных вариантах в качестве металлоценовой части бимодальной каталитической системы применяют дихлорид или диметил (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, или дихлорид или диметил (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, или дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)циркония.

Бимодальная каталитическая система обычно включает балансирующий раствор, в котором растворена часть металлоценового компонента катализатора (в качестве альтернативы, в балансирующем растворе растворено некоторое количество каталитически активного соединения, включающего элемент 15 группы и металл).

В одном из классов предпочтительных вариантов концентрацию изопентана или по меньшей мере одного другого ВКА (например, концентрация каждого ВКА в наборе ВКА) в реакторе газофазной полимеризации поддерживают в процессе проведения реакции полимеризации на практически постоянном уровне (например, при практически постоянной величине) с целью поддержания набора предварительно определенных свойств получаемого бимодального полимерного продукта. В
20 типичных предпочтительных вариантах данного класса концентрацию ВКА поддерживают по меньшей мере практически постоянной на уровне максимальной величины, достижимой с учетом других ограничений, накладываемых на реакцию. Примерами таких других ограничений является необходимость поддержания точки росы смеси внутри реактора на уровне ниже максимально допустимой температуры, и/или предотвращение неприемлемого снижения эффективности реакции (например, эффективность реакции поддерживают по меньшей мере на предварительно определенном уровне, и не допускают падения эффективности ниже этого уровня вследствие таких эффектов, как сжигание ВКА и/или растворение ВКА в полимерном продукте).

В определенном классе предпочтительных вариантов концентрацию изопентана или по меньшей мере одного другого ВКА (например, концентрацию каждого ВКА в наборе ВКА) в реакторе газофазной полимеризации меняют в процессе проведения реакции полимеризации, чтобы обеспечить предварительно заданные изменения активности по меньшей мере одного из компонентов бимодальной каталитической композиции, и по меньшей мере одного свойства получаемого бимодального полимерного продукта (например, чтобы привести бимодальный полимерный продукт в соответствие с заранее заданным набором свойств).

В другом классе предпочтительных вариантов реактор полимеризации не действует в конденсированном режиме (то есть он действует в «не конденсированном режиме») при осуществлении способа по настоящему изобретению. В этих особенно предпочтительных вариантах концентрацию ВКА регулируют в соответствии с настоящим изобретением с целью регулирования активности композиции бимодального катализатора полимеризации в реакторе.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показан схематический чертеж реакторной системы для полимеризации, которая может действовать в соответствии с предпочтительным вариантом

изобретения.

На фиг.2 представлена кривая распределения молекулярной массы бимодального полимера и две кривые индивидуального распределения молекулярной массы (полученные с помощью деконволюции) компонентов этого полимера.

5 На фиг.3 представлен набор графиков данных, полученных в процессе проведения реакции полимеризации (получения бимодального полиэтилена) в реакторе с псевдооживленным слоем, показывающий концентрацию изопентана в реакторе (кривая А), отношение скорости подачи водорода к скорости подачи этилена (кривая С), и массовый процент конденсированной жидкости в рециркулирующем газе на нижнем входе в реактор (кривая В).

На фиг.4 и 5 приведены кривые, показывающие изменения индекса текучести при изменении содержания ВКА, например изопентана, в некоторых типичных предпочтительных вариантах.

15 Подробное описание сущности изобретения

До того как соединения, компоненты, композиции и/или способы в соответствии с настоящим изобретением будут описаны, необходимо пояснить, что, если не указано иное, настоящее изобретение не ограничивается конкретными соединениями, компонентами, составами, реагентами, условиями реакции, лигандами, металлоценовыми структурами и тому подобным, поскольку перечисленное может изменяться, если не указано иное. Также следует понимать, что использованная в настоящем описании терминология предназначена только для целей описания конкретных предпочтительных вариантов и не предназначена для ограничения сферы действия настоящего изобретения.

Также необходимо отметить, что использование в описании и формуле изобретения формы единственного числа включает также формы множественного числа, если не указано иное. Так, например, ссылка на «уходящую группу», как в группировке, «замещенной уходящей группой», включает более одной уходящей группы, так что группировка может быть замещена двумя или более такими группами. Аналогично, ссылка на «атом галогена», как в группировке, «замещенной атомом галогена», включает более одного атома галогена, так что такая группировка может быть замещена двумя или более атомами галогена; ссылка на «заместитель» включает один заместитель или несколько, ссылка на «лиганд» включает один или более лигандов, и т.д.

Для краткости терминология, определенная в разделе «Предпосылки создания изобретения», не будет повторяться в данном разделе, но она включена в качестве ссылки там, где это применимо.

40 В настоящем описании все ссылки на Периодическую таблицу элементов и ее группы сделаны в соответствии с новым изложением, опубликованным в HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, тринадцатое издание, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (воспроизводится в настоящем описании с разрешения ИЮПАК), кроме случаев, когда сделана ссылка на предыдущую одобренную ИЮПАК форму, в которой группы обозначают римскими цифрами, или если не указано иное.

50 Компоненты каталитических композиций, активность которых можно регулировать в соответствии с предпочтительными вариантами изобретения, включают каталитически активные соединения, соединения - активаторы и материалы носителя. В типичных предпочтительных вариантах каталитическая композиция включает каталитически активные компоненты в комбинации с суспензией катализатора и раствором катализатора (например, балансирующим раствором).

Патенты US 6608149 и 6956094 описывают многие каталитические композиции, активность которых можно регулировать в соответствии с предпочтительными вариантами изобретения, а также реакции полимеризации, в которых их можно применять.

5 Каталитически активные соединения

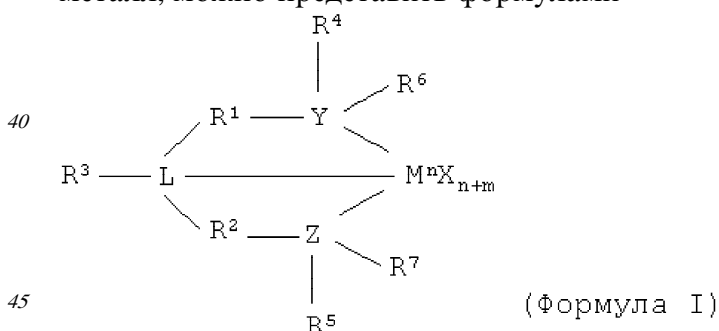
Примерами каталитически активных соединений, пригодных для применения в каталитических композициях, активность которых можно регулировать в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами изобретения, являются: соединения, включающие элементы 15 группы и металл; металлоценовые соединения; феноксиды как каталитически активные соединения; катализаторы обычного типа на основе переходных металлов; и другие каталитически активные соединения.

Соединения, содержащие элементы 15 группы и металл

15 Каталитические композиции, активность которых можно регулировать в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами изобретения, включают одно или более каталитически активных соединений, содержащих элемент 15 группы и металл. Соединения, содержащие элемент 15 группы и металл, обычно включают атом металла групп с 3 по 14 (предпочтительно групп с 3 по 7, более предпочтительно с 4 по 6, и еще более предпочтительно атом металла 4 группы), связанный с по меньшей мере одной уходящей группой, и также связанный по меньшей мере с двумя атомами группы 15, по меньшей мере один из которых также связан с атомом элемента групп 15 или 16 через другую группу.

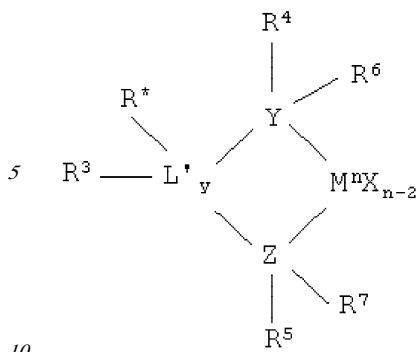
25 В одном из предпочтительных вариантов атом по меньшей мере одного из элементов 15 группы также связан с атомом элемента группы 15 или 16 через другую группу, которая может представлять собой C_1 - C_{20} углеводородную группу, содержащую гетероатом группы, кремний, германий, олово, свинец или фосфор, причем атом элемента групп 15 или 16 может также быть не связан ни с каким атомом или связан с водородом, группой, содержащей атом элемента 14 группы, галогеном или содержащей гетероатом группы, причем каждый из двух атомов элементов 15 группы также связан с циклической группировкой и может необязательно быть связан с водородом, галогеном, гетероатомом или углеводородной группой, или группой, содержащей гетероатом.

35 В другом предпочтительном варианте соединение, содержащее элемент 15 группы и металл, можно представить формулами



или

50



(Формула II)

в которых М представляет собой переходный металл групп с 3 по 12, или металл основной подгруппы групп 13 или 14, предпочтительно металл групп 4, 5, или 6, и более предпочтительно металл 4 группы, наиболее предпочтительно цирконий, титан или гафний;

каждый X независимо представляет собой уходящую группу, предпочтительно анионную уходящую группу, и более предпочтительно водород, углеводородную группу, гетероатом или галоген, и наиболее предпочтительно алкил.

у составляет 0 или 1 (если у равно 0, группа L' отсутствует),

n представляет собой окислительное состояние металла М, предпочтительно +3, +4 или +5, более предпочтительно +4,

m представляет собой формальный заряд лиганда YZL или YZL', предпочтительно 0, -1, -2 или -3, более предпочтительно -2,

L представляет собой элемент группы 15 или 16, предпочтительно азот,

L' представляет собой элемент группы 15 или 16 или группу, содержащую элемент 14 группы, предпочтительно углерод, кремний или германий;

Y представляет собой элемент 15 группы, предпочтительно азот или фосфор, и более предпочтительно азот;

Z представляет собой элемент 15 группы, предпочтительно азот или фосфор, и более предпочтительно азот;

R¹ и R² независимо представляют собой C₁-C₂₀углеводородную группу, группу, содержащую гетероатом, и включающую до двадцати атомов углерода, кремний, германий, олово, свинец, галоген или фосфор, предпочтительно C₂-C₂₀алкильную, арильную или аралкильную группу, более предпочтительно линейную, разветвленную или циклическую C₂-C₂₀алкильную группу, наиболее предпочтительно C₂-

C₆углеводородную группу. R¹ и R² могут также быть связаны друг с другом.

R³ отсутствует или представляет собой углеводородную группу, водород, галоген или гетероатомсодержащую группу, предпочтительно линейную, циклическую или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно R³ отсутствует, представляет собой водород или алкильную группу; и наиболее предпочтительно представляет собой водород.

R⁴ и R⁵ независимо представляют собой алкильную группу, арильную группу, замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную циклическую алкильную группу, циклическую аралкильную группу, замещенную циклическую аралкильную группу или полициклическую систему, предпочтительно содержащую до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода, и еще более предпочтительно C₁-C₂₀углеводородную группу, C₁-

C_{20} арильную группу или C_1 - C_{20} аралкильную группу, или группу, содержащую гетероатом, например, PR_3 , в которой R представляет собой алкильную группу.

R^1 и R^2 могут быть связаны друг с другом, и/или R^4 и R^5 могут быть связаны друг с другом,

R^6 и R^7 независимо отсутствуют, или представляют собой водород, алкильную группу, галоген, гетероатом или углеводородную группу, предпочтительно линейную, циклическую или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно они отсутствуют; и

R^* отсутствует, или представляет собой водород, группу, содержащую атом элемента 14 группы, галоген или группу, содержащую гетероатом.

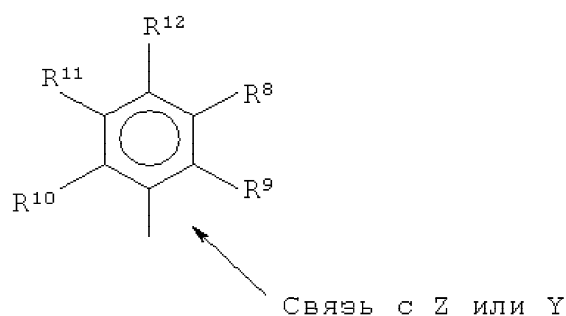
Под выражением «формальный заряд лиганда YZL или YZL'» понимают заряд всего лиганда без металла и уходящих групп X.

Под выражением « R^1 и R^2 могут быть взаимосвязаны» понимают, что R^1 и R^2 могут быть напрямую связаны друг с другом или могут быть связаны друг с другом через другие группы. Под выражением « R^4 и R^5 могут быть взаимосвязаны» понимают, что R^4 и R^5 могут быть напрямую связаны друг с другом или могут быть связаны друг с другом через другие группы.

Алкильная группа может представлять собой линейные, разветвленные алкильные радикалы, или алкенильные радикалы, алкинильные радикалы, циклоалкильные или арильные радикалы, ацильные, ароильные, алкоксильные, арилоксильные радикалы, алкилтио-радикалы, диалкиламиновые, алкоксикарбонильные радикалы, арилоксикарбонильные, карбомоильные радикалы, алкил- или диалкил-карбомоильные радикалы, ацилоксильные радикалы, ациламино-радикалы, ароиламиновые радикалы, линейные, разветвленные или циклические, алкиленовые радикалы или их комбинации. Аралкильную группу определяют как замещенную арильную группу.

В особенно предпочтительном варианте R^4 и R^5 независимо представляют собой группу, которую представляют следующей формулой:

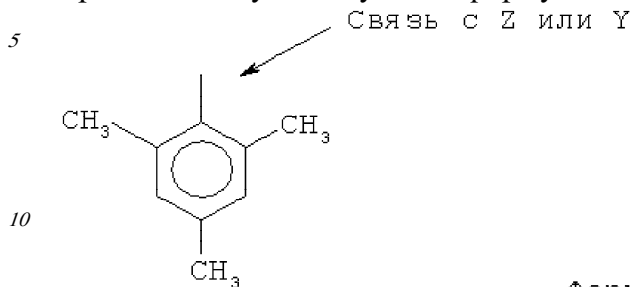
формула 1



в которой радикалы с R^8 по R^{12} независимо представляют собой водород, C_1 - C_{40} алкильную группу, галогенид, гетероатом, группу, содержащую гетероатом и до 40 атомов углерода, предпочтительно C_1 - C_{20} углеводородную группу, линейную или разветвленную, предпочтительно метильную, этильную, пропильную или бутильную группу; любые две группы R могут образовывать циклическую группу и/или гетероциклическую группу. Циклические группы могут быть ароматическими. В особенно предпочтительном варианте R^9 , R^{10} и R^{12} независимо представляют собой метильную, этильную, пропильную или бутильную группу (включая все изомеры), в особенно предпочтительном варианте R^9 , R^{10} и R^{12} представляют собой метильные

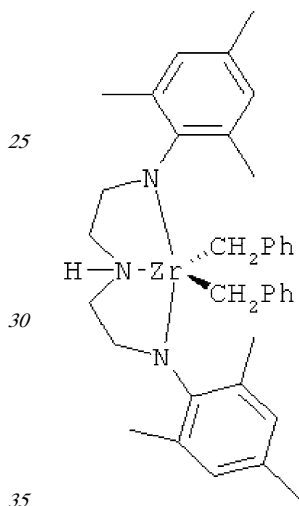
группы, а R^8 и R^{11} представляют собой водород.

В одном предпочтительном варианте R^4 и R^5 оба представляют собой группу, представляемую следующей формулой:



15 В этом предпочтительном варианте M представляет собой металл 4 группы, предпочтительно цирконий, титан или гафний, и еще более предпочтительно цирконий; каждый из L , Y и Z представляет собой азот; каждый из радикалов R^1 и R^2 представляет собой $-CH_2-CH_2-$; R^3 представляет собой водород; а R^6 и R^7 отсутствуют.

20 В особенно предпочтительном варианте соединение, содержащее элемент 15 группы и металл, представляет собой соединение 1 (его также называют «бис(ариламило)добензилцирконий»), формула которого приведена ниже:



40 В формуле, представляющей соединение 1, «Ph» обозначает фенил. Выражение «бензил» или «bz» иногда применяют для обозначения вещества CH_2Ph , которое показано в формуле, представляющей соединение 1.

45 Каталитически активные соединения, содержащие элемент 15 группы и металл, используемые в некоторых предпочтительных вариантах, можно получить по методикам, известным в данной области техники. В некоторых случаях подходят методики, описанные в EP 0893454 A1, патенте US 5889128 и ссылках, приведенных в патенте US 5889128.

50 Предпочтительный прямой синтез этих соединений включает реакцию нейтрального лиганда (см., например, YZL или YZL' в формулах I или II) с соединением M^nX_n (M представляет собой металл групп с 3 по 14, n представляет собой окислительное состояние M , каждый из X представляет собой анионную группу, например, галогенид), в не координирующем или слабо координирующем растворителе, например в простом эфире, толуоле, ксилоле, бензоле, метилхлориде и/или гексане, или в другом растворителе, температура кипения которого выше $60^\circ C$,

при температуре от примерно 20 до примерно 150°C (предпочтительно от 20 до 100°C), предпочтительно в течение 24 часов или более; далее проводят обработку смеси избытком (например, в количестве четырех или более эквивалентов) алкилирующего агента, например, метилмагнийбромида в простом эфире. Соли магния удаляют фильтрованием, а комплекс металла выделяют по стандартным методикам.

В одном из предпочтительных вариантов соединения, содержащее элемент 15 группы и металл, получают способом, включающим реакцию нейтрального лиганда (см., например, YZL или YZL' в формулах I или II) с соединением формулы M^nX_n (в которой M представляет собой металл групп с 3 по 14, n представляет собой окислительное состояние M, каждый из X представляет собой анионную уходящую группу), в не координирующем или слабо координирующем растворителе при температуре примерно 20°C или выше, предпочтительно от примерно 20 до примерно 100°C; затем смесь обрабатывают избытком алкилирующего агента, а затем выделяют комплекс металла. В особенно предпочтительном варианте растворитель имеет температуру кипения выше 60°C и представляет собой, например, толуол, ксилол, бензол и/или гексан. В другом предпочтительном варианте растворитель включает простой эфир и/или метиленхлорид, каждый из них является предпочтительным.

В некоторых предпочтительных вариантах соединения, содержащее элемент 15 группы и металл, подвергают старению перед применением в полимеризации. По меньшей мере в одном случае было замечено, что одно такое каталитически активное соединение (состаренное в течение по меньшей мере 48 часов) обладало лучшими свойствами, чем свежеприготовленное соединение.

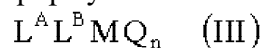
Металлоценовые соединения

Каталитическая композиция, регулируемая в соответствии с настоящим изобретением, может включать одно или более металлоценовых соединений (их также называют в этом описании металлоценами).

Как правило, металлоценовые соединения включают соединения полу- и полностью сандвичного вида, содержащие один или более лигандов, связанных с по меньшей мере одним атомом металла. Типичные металлоценовые соединения в целом описывают как содержащие один или более лигандов и одну или более уходящих групп, связанных с по меньшей мере одним атомом металла.

Лиганды обычно представлены одним или более открытыми, ациклическими или конденсированными кольцами или кольцевыми системами, или их комбинацией. Эти лиганды, предпочтительно кольцо (кольца) или кольцевая система (системы), обычно составлены из атомов, выбранных из атомов элементов групп с 13 по 16 Периодической таблицы элементов, предпочтительно атомы выбраны из группы, включающей углерод, азот, кислород, кремний, серу, фосфор, германий, бор и алюминий, или их комбинацию. Наиболее предпочтительно кольцо (кольца) или кольцевая система (системы) образованы атомами углерода, как, например, но не ограничиваясь ими, циклопентадиенильные лиганды или лигандные структуры циклопентадиенильного типа, или другие аналогично действующие лигандные структуры, например пентадиен, циклооктатетраендиил или имидный лиганд. Атом металла предпочтительно выбирают из элементов групп с 3 по 15 и серий лантанидов или актинидов Периодической таблицы элементов. Предпочтительно металл представляет собой переходный металл из групп с 4 по 12, более предпочтительно групп 4, 5 и 6, и наиболее предпочтительно переходный металл 4 группы.

В одном из предпочтительных вариантов каталитическая композиция включает одно или более каталитически активных металлоценовых соединений, представленных формулой:



5 в которой М представляет собой атом металла из Периодической таблицы элементов и может представлять собой металл групп с 3 по 12 или из серий лантанидов или актинидов Периодической таблицы элементов; предпочтительно М представляет собой переходный металл групп 4, 5 или 6, более предпочтительно М
10 представляет собой переходный металл 4 группы, еще более предпочтительно М представляет собой цирконий, гафний или титан. Лиганды, L^A и L^B , представляют собой открытое, ациклическое или конденсированное кольцо (кольца) или кольцевую систему (системы) и представляют собой любую вспомогательную лигандную систему,
15 включая незамещенные или замещенные, циклопентадиенильные лиганды или лиганды циклопентадиенильного типа, замещенные гетероатомом и/или содержащие гетероатом лиганды циклопентадиенильного типа. Не ограничивающие сферу действия настоящего изобретения примеры лигандов включают
20 циклопентадиенильные лиганды, циклопентафенантренильные лиганды, инденильные, бензинденильные, флуоренильные, октагидрофлуоренильные, циклооктатетраендиленные, циклопентациклододеценовые, азенильные, азуленовые, пенталеновые, фосфоильные, фосфиниминовые лиганды (WO 99/40125), пирролильные, пирозолильные, карбазолильные, борабензолные лиганды и
25 подобные, включая гидрированные варианты перечисленного, например тетрагидроинденильные лиганды. В одном из предпочтительных вариантов L^A и L^B могут представлять собой любую другую лигандную структуру, способную к пивсвязыванию с М. В еще одном предпочтительном варианте атомная молекулярная масса (ММ) L^A или L^B превышает 60 а.е.м., предпочтительно превышает 65 а.е.м. В
30 другом предпочтительном варианте L^A и L^B могут включать один или более гетероатомов, например азот, кремний, бор, германий, серу и фосфор, в комбинации с атомами углерода, с образованием открытой, ациклической системы, или, предпочтительно, конденсированного кольца или кольцевой системы, например,
35 гетероциклопентадиенильного вспомогательного лиганда. Другие лиганды L^A и L^B включают, но не ограничиваются ими, амиды, фосфиды, алкоксиды, арилоксиды, имида, карболиды, боролиды, порфирины, фталоцианины, коррины и другие полиазомакроциклы. Независимо, каждый из L^A и L^B может представлять собой
40 одинаковый или различный тип лиганда, который связан с М. В одном из предпочтительных вариантов формулы III в ней присутствует только один из лигандов, L^A или L^B .

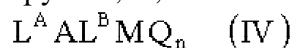
Независимо каждый из L^A и L^B может быть незамещенным или замещенным
45 комбинацией замещающих групп R. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры замещающих групп R включают одну или более групп, выбранных из водорода, или линейных или разветвленных алкильных радикалов, или алкенильных радикалов, алкинильных радикалов, циклоалкильных или арильных радикалов, ацильных, ароильных, алкоксильных, арилоксильных, алкилтио-
50 радикалов, диалкиламиновых, алкоксикарбонильных, арилоксикарбонильных, карбомоильных радикалов, алкил- или диалкил-карбамоильных радикалов, ацилоксильных, ациламиновых радикалов, ароиламиновых радикалов, линейных, разветвленных или циклических, алкиленовых радикалов или их комбинации. В

особенно предпочтительном варианте замещающие группы R содержат до 50 не водородных атомов, предпочтительно от 1 до 30 атомов углерода, которые также могут быть замещены галогенами или гетероатомами, или тому подобными атомами. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры алкильных заместителей R включают метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, циклопентил, циклогексил, бензил или фенильные группы и подобные, включая все их изомеры, например трет-бутил, изопропил и подобные. Другие углеводородные радикалы включают фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил, хлорбензил и замещенные углеводородными группами металлоорганические радикалы, включая триметилсилил, триметилгермил, метилдиэтилсилил и подобные; и замещенные углеводородными группами металлоорганические радикалы, включая трис(трифторметил)силил, метил-бис(дифторметил)силил, бромметилдиметилгермил и подобные; и дизамещенные борсодержащие радикалы, включая, например, диметилбор; дизамещенные радикалы на основе элементов группы азота, включая диметиламин, диметилфосфин, дифениламин, метилфенилфосфин; халькогеновые радикалы, включая метоксил, этоксил, пропоксил, феноксил, метилсульфид и этилсульфид. Не водородные заместители R включают атомы углерода, кремния, бора, алюминия, азота, фосфора, кислорода, олова, серы, германия и подобных элементов, включая олефины, например, но не ограничиваясь ими, содержащие олефиновую связь заместители, включающие терминированные винильными группами лиганды, например бут-3-енил, проп-2-енил, гекс-5-енил и подобные. Также, по меньшей мере две группы R, предпочтительно две сопряженные группы R, соединены с образованием кольцевой структуры, содержащей от 3 до 30 атомов, выбранных из углерода, азота, кислорода, фосфора, кремния, германия, алюминия, бора или их комбинаций. Также, замещающая группа R, например 1-бутанил, может образовывать углеродную сигма-связь с металлом M.

Другие лиганды могут быть связаны с металлом M, например по меньшей мере одна уходящая группа Q. В одном из предпочтительных вариантов Q представляет собой моноанионный подвижный лиганд, связанный с M посредством сигма-связи. В зависимости от окислительного состояния металла величина n составляет 0, 1 или 2, так что приведенная выше формула III представляет нейтральное металлоценовое каталитически активное соединение.

Не ограничивающие сферу действия настоящего изобретения примеры лигандов Q включают слабые основания, например амины, фосфины, простые эфиры, карбоксилаты, диены, углеводородные радикалы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, гидриды или галогены, подобные соединения и их комбинации. В другом предпочтительном варианте два или более лиганда Q образуют часть конденсированного кольца или кольцевой системы. Другие примеры лигандов Q включают заместители R, описанные выше и включающие радикалы циклобутил, циклогексил, гептил, толил, трифторметил, тетраметилен, пентаметилен, метилиден, метилоксил, этилоксил, пропоксил, феноксил, бис(N-метиланилид), диметиламид, диметилфосфид, и подобные им.

В другом предпочтительном варианте каталитическая композиция включает одно или более металлоценовых каталитически активных соединений, в которых L^A и L^B в формуле III связаны друг с другом посредством по меньшей мере одной мостиковой группы, A, как показано в формуле IV:



Соединения формулы IV известны как мостиковые металлоценовые каталитически

активные соединения. L^A , L^B , M, Q и n такие, как определено выше. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры мостиковой группы A включают мостиковые группы, содержащие по меньшей мере один атом элемента групп с 13 по 16, часто их называют двухвалентными частицами, как, например, но не ограничиваясь ими, по меньшей мере один из атомов углерода, кислорода, азота, кремния, алюминия, бора, германия и олова или их комбинации. Предпочтительно, мостиковая группа A содержит атом углерода, кремния или германия, наиболее предпочтительно A содержит по меньшей мере один атом кремния или по меньшей мере один атом углерода. Мостиковая группа A может также содержать замещающие группы R, как описано выше, включая галогены и железо. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры мостиковой группы A можно представить следующими формулами: R'_2C , R'_2Si , R'_2Si , R'_2Si , R'_2Ge , $R'P$, в которых R' независимо представляет собой радикальную группу, а именно гидрид, гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, галогенкарбил, замещенный галогенкарбил, гидрокарбилзамещенное металлоорганическое соединение, галогенкарбилзамещенное металлоорганическое соединение, дизамененный бор, дизамененный элемент подгруппы азота, замещенный халькоген, или галоген и две или более группы R' могут быть объединены с образованием кольца или кольцевой структуры. В одном из предпочтительных вариантов мостиковые металлоценовые каталитически активные соединения формулы IV содержат две или более мостиковых групп A (EP 664301 B1).

В другом предпочтительном варианте металлоценовые каталитически активные соединения таковы, что в них заместители R, содержащиеся в лигандах L^A и L^B формул III и IV, замещены одинаковым или различным числом заместителей при каждом лиганде. В другом предпочтительном варианте лиганды L^A и L^B в формулах III и IV отличаются друг от друга.

Другие металлоценовые катализаторы и каталитические системы, которые можно регулировать в соответствии с настоящим изобретением, включают описанные в патентах US 5064802, 5145819, 5243001, 5239022, 5276208, 5296434, 5321106, 5329031, 5304614, 5677401, 5723398, 5753578, 5854363, 5856547, 5858903, 5859158, 5900517 и 5939503 и публикациях WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 и WO 99/14221, а также европейских публикациях EP-A-0578838, EP-A-0638595, EP-B-0513380, EP-A1-0816372, EP-A2-0839834, EP-B1-0632819, EP-B1-0748821 и EP-B1-0757996.

В некоторых предпочтительных вариантах каталитические композиции, регулируемые в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой или включают содержащие мостиковый гетероатом, монометаллоценовые соединения. Эти виды катализаторов и каталитических систем описаны, например, в публикациях PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 и WO 99/20637, а также патентах US 5057475, 5096867, 5055438, 5198401, 5227440 и 5264405 и европейской публикации EP-A-0420436.

В других предпочтительных вариантах каталитические композиции, регулируемые в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой или включают металлоценовые каталитически активные соединения, представляемые формулой V:

$$L^C A M Q_n \quad (V)$$

в которой M представляет собой атом металла из групп с 3 по 16 или металл, выбранный из групп актинидов и лантанидов Периодической таблицы элементов, предпочтительно M представляет собой переходный металл из групп с 4 по 12, более

предпочтительно М представляет собой переходный металл групп 4, 5 или 6, и наиболее предпочтительно М представляет собой переходный металл 4 группы в любом окислительном состоянии, конкретно титан; L^C представляет собой замещенный или незамещенный лиганд, связанный с М; J связан с М; А связан с J и L^C ; J представляет собой гетероатомный вспомогательный лиганд; А представляет собой мостиковую группу; Q представляет собой одновалентный анионный лиганд; и n представляет собой целое число 0, 1 или 2. В приведенной выше формуле $V L^C$, А и J образуют конденсированную кольцевую систему. В одном из предпочтительных вариантов L^C в формуле V такой, как определено выше для L^A . А, М и Q в формуле V такие, как определено выше в формуле III.

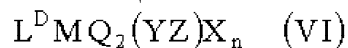
В формуле V J представляет собой содержащий гетероатом лиганд, в котором J представляет собой элемент с координационным числом три из группы 15 или элемент с координационным числом два из группы 16 Периодической таблицы элементов. Предпочтительно J содержит атом азота, фосфора, кислорода или серы, причем наиболее предпочтительным является азот.

В некоторых предпочтительных вариантах настоящего изобретения металлоценовые каталитически активные соединения представляют собой комплексы с гетероциклическими лигандами, в которых лиганды, кольцо (кольца) или кольцевая система (системы), включают один или более гетероатомов или их комбинацию. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры гетероатомов включают элементы групп с 13 по 16, предпочтительно азот, бор, серу, кислород, алюминий, кремний, фосфор и олово. Примеры таких металлоценовых каталитически активных соединений описаны в WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 и WO 98/22486 и EP-A1-0874005, а также патентах US 5637660, 5539124, 5554775, 5756611, 5233049, 5744417 и 5856258.

В некоторых предпочтительных вариантах металлоценовые каталитически активные соединения представляют собой комплексы, известные как катализаторы на основе переходных металлов и бидентатных лигандов, содержащих пиридиновые или хинолиновые группировки, как, например, описанные в патенте US 6103657. В других предпочтительных вариантах металлоценовые каталитически активные соединения такие, как описано в публикациях PCT WO 99/01481 и WO 98/42664.

В других предпочтительных вариантах металлоценовые каталитически активные соединения представляют собой комплексы металла, предпочтительно переходного металла, лиганда, предпочтительно замещенного или незамещенного пи-связанного лиганда, и одной или более гетероаллильных группировок, например, как описанные в патентах US 5527752 и 5747406, а также в EP-B1-0735057.

В других предпочтительных вариантах катализатор или каталитическая система, регулируемая в соответствии с изобретением, включает одно или более металлоценовых каталитически активных соединений, представляемых формулой VI:



в которой М представляет собой металл групп с 3 по 16, предпочтительно переходный металл групп с 4 по 12, и наиболее предпочтительно переходный металл групп 4, 5 или 6; L^D представляет собой лиганд, связанный с М; каждый Q независимо связан с М и $Q_2(YZ)$ образует лиганд, предпочтительно однозарядный полидентатный лиганд; или Q представляет собой одновалентный анионный лиганд, также связанный с М; X представляет собой одновалентную анионную группу, в которой n равно 2, или X представляет собой двухвалентную анионную группу, в которой n составляет 1; n

равно 1 или 2.

В формуле VI L и M такие, как определено выше для формулы III. Q имеет значения, определенные выше для формулы III, предпочтительно Q выбирают из группы, включающей -O-, -NR-, -CR₂- и -S-; Y представляет собой C или S; Z выбирают из группы, включающей -OR-, -NR₂-, -CR₃-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂-, -H и замещенные или незамещенные арильные группы, при условии, что если Q представляет собой -NR-, тогда Z выбирают из одной из групп, включающих -OR-, -NR₂-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂ и -H; R выбирают из группы, включающей углерод, кремний, азот, кислород и/или фосфор, предпочтительно R представляет собой углеводородную группу, включающую от 1 до 20 атомов углерода, наиболее предпочтительно алкильную, циклоалкильную или арильную группу; n представляет собой целое число от 1 до 4, предпочтительно 1 или 2; X представляет собой одновалентную анионную группу, если n равно 2, или X представляет собой двухвалентную анионную группу, если n равно 1; предпочтительно X представляет собой карбамат, карбоксилат или другую гетероаллильную группировку, описываемую комбинацией Q, Y и Z.

В другом предпочтительном варианте металлоценовые каталитически активные соединения такие, как описано в публикациях PCT WO 99/01481 и WO 98/42664.

Подходящие металлоценовые каталитические системы на основе элементов 6 группы описаны в патенте US 5942462.

Другие подходящие катализаторы включают полиядерные металлоценовые катализаторы, описанные в WO 99/20665 и патенте US 6010794, а также метаарильные структуры переходных металлов, описанные в EP 0969101 A2. Другие металлоценовые катализаторы включают описанные в EP 0950667 A1, металлоценовые катализаторы двойной шивки (EP 0970074 A1), связанные металлоцены (EP 970963 A2) и сульфонильные катализаторы, описанные в патенте US 6008394.

Предполагается также, что в одном из предпочтительных вариантов металлоценовые катализаторы, описанные выше, включают их структурные или оптические, или энантиомерные изомеры (мезо- и рацемические изомеры, например, описанные в патенте US 5852143) и их смеси.

Кроме того, предполагается, что любое отдельное металлоценовое каталитически активное соединение, описанное выше, содержит по меньшей мере одну содержащую фторид или фтор уходящую группу, как описано в патенте US 6632901.

Иллюстративные, но не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры металлоценовых каталитически активных соединений включают: диметил бис(циклопентадиенил)титан, дифенил бис(циклопентадиенил)титан, диметил бис(циклопентадиенил)цирконий, дифенил бис(циклопентадиенил)цирконий, диметил или дифенил бис(циклопентадиенил)гафний, ди-неопентил бис(циклопентадиенил)титан, ди-неопентил бис(циклопентадиенил)цирконий, дибензил бис(циклопентадиенил)титан, дибензил бис(циклопентадиенил)цирконий, диметил бис(циклопентадиенил)ванадий, метилхлорид бис(циклопентадиенил)титана, этилхлорид бис(циклопентадиенил)титана, фенилхлорид бис(циклопентадиенил)титана, метилхлорид бис(циклопентадиенил)циркония, этилхлорид бис(циклопентадиенил)циркония, фенилхлорид бис(циклопентадиенил)циркония, метилбромид бис(циклопентадиенил)титана, триметилциклопентадиенилтитан, трифенилциклопентадиенилцирконий, тринеопентилциклопентадиенилцирконий, триметилциклопентадиенилцирконий, трифенилциклопентадиенилгафний, тринеопентилциклопентадиенилгафний,

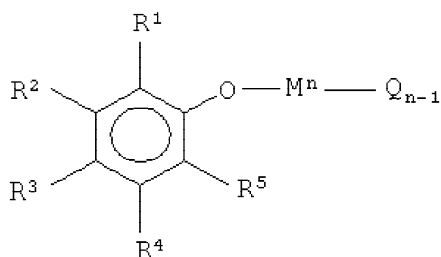
триметилциклопентадиенилгафний, трихлорид пентаметилциклопентадиенилтитана, трихлорид пентаэтилциклопентадиенилтитана, дифенил или дихлорид бис(инденил)титана, дифенил или дигалогенид бис(метилциклопентадиенил)титана, дифенил или дихлорид бис(1,2-диметилциклопентадиенил)титана, дифенил или дихлорид бис(1,2-диэтилциклопентадиенил)титана, дифенил или дихлорид бис(пентаметилциклопентадиенил)титана, дифенил или дихлорид диметилсилилдициклопентадиенилтитана, дифенил или дихлорид метилфосфин дициклопентадиенилтитана, дифенил или дихлорид метилндициклопентадиенилтитана, дихлорид изопропил(циклопентадиенил)(флуоренил)циркония, дихлорид изопропил(циклопентадиенил)(октагидрофлуоренил)циркония, дихлорид диизопропилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)циркония, дихлорид диизобутилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)циркония, дихлорид ди-трет-бутилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)циркония, дихлорид циклогексилиден (циклопентадиенил)(флуоренил)циркония, дихлорид диизопропилметилен(2,5-диметилциклопентадиенил)(флуоренил)циркония, дихлорид изопропил(циклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид дифенилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид диизопропилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид диизобутилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид ди-трет-бутилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид циклогексилиден (циклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид диизопропилметилен(2,5-диметилциклопентадиенил)(флуоренил)гафния, дихлорид изопропил(циклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид дифенилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид диизопропилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид диизобутилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид ди-трет-бутилметилен(циклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид циклогексилиден(циклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид диизопропилметилен(2,5-диметилциклопентадиенил)(флуоренил)титана, дихлорид рацемического этиленбис(1-инденил)циркония (W), дихлорид рацемического этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)циркония (IV), дихлорид рацемического диметилсилил бис(1-инденил)циркония (IV), дихлорид рацемического диметилсилилбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)циркония (IV), дихлорид рацемического 1,1,2,2-тетраметилсиланилен бис(1-инденил)циркония (IV), дихлорид рацемического 1,1,2,2-тетраметилсиланилен бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)циркония (IV), дихлорид этилиден(1-инденил)тетраметилциклопентадиенил)циркония (IV), дихлорид рацемического диметилсилил бис(2-метил-4-трет-бутил-1-циклопентадиенил)циркония (IV), дихлорид рацемического этилен бис(1-инденил)гафния (IV), дихлорид рацемического этилен бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)гафния (IV), дихлорид рацемического диметилсилилбис(1-инденил)гафния (IV), дихлорид рацемического диметилсилилбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)гафния (IV), дихлорид рацемического 1,1,2,2-тетраметилсиланиленбис(1-инденил)гафния (IV), дихлорид рацемического 1,1,2,2-тетраметилсиланиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)гафния (IV), дихлорид этилиден(1-инденил-2,3,4,5-тетраметил-1-циклопентадиенил)гафния (IV), дихлорид рацемического этиленбис(1-инденил)титана (IV), дихлорид рацемического этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-

инденил)титана (IV), дихлорид рацемического диметилсиллилбис(1-инденил)титана (IV), дихлорид рацемического диметилсиллилбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)титана (IV), дихлорид рацемического 1,1,2,2-тетраметилсиланиленбис(1-инденил)титана (IV), дихлорид рацемического 1,1,2,2-тетраметилсиланиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)титана (IV) и дихлорид этилиден(1-инденил-2,3,4,5-тетраметил-1-циклопентадиенил)титана (IV).

Предпочтительные металлоценовые каталитически активные соединения представляют собой дихлорид дифенилметилен(циклопентадиенил) (флуоренил)циркония, дихлорид рацемического диметилсиллилбис(2-метил-1-инденил)циркония (IV), дихлорид рацемического диметилсиллилбис(2-метил-4-(1-нафтил-1-инденил))циркония (IV) и дихлорид рацемического диметилсиллилбис(2-метил-4-фенил-1-инденил)циркония (IV). Другие предпочтительные металлоценовые каталитически активные соединения включают инденилцирконийтрис(диэтилкарбамат), инденилцирконийтрис(пивалат), инденилцирконийтрис(пара-толуат), инденилцирконийтрис(бензоат), (1-метилинденил)цирконийтрис(пивалат), (2-метилинденил)цирконийтрис(диэтилкарбамат), (метилциклопентадиенил)цирконийтрис(пивалат), циклопентадиенилтрис(пивалат) и (пентаметилциклопентадиенил)цирконийтрис(бензоат).

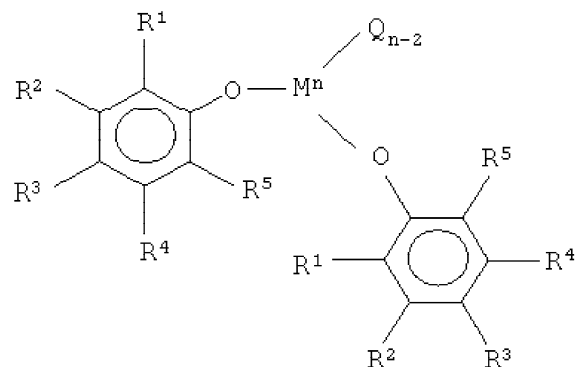
Феноксидное каталитически активное соединение

Каталитическая композиция, регулируемая в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами изобретения, включает одно или более феноксидных каталитически активных соединений, представляемых формулами, приведенными ниже:



35 Формула (VII)

или



50 Формула (VIII)

в которой R^1 представляет собой водород или C_4-C_{10} группу, предпочтительно третичную алкильную группу, предпочтительно C_4-C_{20} алкильную группу,

предпочтительно C_4-C_{20} третичную алкильную группу, предпочтительно нейтральную C_4-C_{100} группу, и он может также быть связан или не связан с M, и по меньшей мере один из радикалов R^2-R^5 представляет собой группу, содержащую гетероатом, а остальные радикалы R^2-R^5 представляют собой независимо водород или C_1-C_{100} группу, предпочтительно C_4-C_{20} алкильную группу (предпочтительно бутил, изобутил, пентил, гексил, гептил, изогексил, октил, изооктил, децил, нонил, додецил), и любой из радикалов R^2-R^5 также может быть, а может не быть связанным с M;

O представляет собой кислород, M представляет собой переходный металл групп с 3 по 10 или металл из группы лантанидов, предпочтительно металл 4 группы, предпочтительно Ti, Zr или Hf, n представляет собой валентное состояние металла M, предпочтительно 2, 3, 4 или 5, Q представляет собой алкильную, галогеновую, бензильную, амидную, карбоксилатную, карбаматную, тиолатную, гидридную или алкоксидную группу, или связь с группой R, содержащей гетероатом, которая может представлять собой любую из групп R^2-R^5 .

Содержащая гетероатом группа может представлять собой любой гетероатом или гетероатом, связанный с углеродом, кремнием или другим гетероатомом.

Предпочтительные гетероатомы включают бор, алюминий, кремний, азот, фосфор, мышьяк, олово, свинец, сурьму, кислород, селен, теллур. Особенно предпочтительные гетероатомы включают азот, кислород, фосфор и серу. Еще более предпочтительные гетероатомы включают кислород и азот. Сам гетероатом может быть напрямую связан с феноксидным кольцом, или он может быть связан с другим атомом или атомами, которые связаны с феноксидным кольцом. Содержащая гетероатом группа может содержать один или более одинаковых или различных гетероатомов.

Предпочтительные гетероатомные группы включают имины, амины, оксиды, фосфины, простые эфиры, кетоны, оксоазолиновые гетероциклы, оксазолины, тиоэфиры и тому подобные соединения. Особенно предпочтительные содержащие гетероатом группы включают имины. Любые две сопряженные группы R могут образовывать кольцевую структуру, предпочтительно 5- или 6-членное кольцо. Аналогично группы R могут образовывать полициклические структуры. В одном из предпочтительных вариантов любые две или более групп R не образуют пятичленное кольцо.

В особенно предпочтительном варианте Q представляет собой связь с любым из радикалов R^2-R^5 , причем группа R, с которой связан Q, представляет собой группу, содержащую гетероатом.

В некоторых предпочтительных вариантах изобретение осуществляют с применением катализаторов, описанных в Европейской патентной заявке EP 0874005 A1.

В особенно предпочтительном варианте феноксидное каталитически активное соединение включает одно или более из перечисленных соединений:

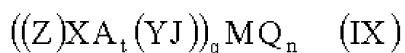
- дибензил бис(N-метил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-этил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-изопропил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-трет-бутил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-бензил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-гексил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-фенил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
- дибензил бис(N-метил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);

дихлорид бис(Н-бензил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
 дипивалат бис(Н-бензил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
 дипивалат бис(Н-бензил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)титана(IV);
 ди(бис(диметиламид))бис(Н-бензил-3,5-ди-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
 5 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-трет-амилсалицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-трет-октилсалицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)титана(IV);
 10 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)гафния(IV);
 дибензил бис(Н-изо-бутил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 дихлорид бис(Н-изо-бутил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-гексил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 15 дибензил бис(Н-фенил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-(1'-метилциклогексил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-бензил-3-трет-бутилсалицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-бензил-3-трифенилметилсалицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-изопропил-3,5-ди-триметилсилилсалицилимино)циркония(IV);
 20 дибензил бис(Н-изопропил-3-(фенил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-бензил-3-(2',6'-ди-изопропилфенил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-бензил-3-(2',6'-ди-фенилфенил)салицилимино)циркония(IV);
 дибензил бис(Н-бензил-3-трет-бутил-5-метоксисалицилимино)циркония(IV);
 25 дибензил бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет-амилфеноксид)циркония(IV);
 дихлорид бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет-амилфеноксид)циркония(IV);
 ди(бис(диметиламид)) бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет-амилфеноксид)циркония(IV);
 дибензил бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-(1',1'-
 30 диметилбензил)феноксид)циркония(IV);
 дибензил бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет-амилфеноксид)титана(IV);
 дибензил бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-(1',1'-диметилбензил)феноксид)титана(IV);
 35 дихлорид бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-(1',1'-диметилбензил)феноксид)титана(IV);
 дибензил бис(2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-(1',1'-диметилбензил)феноксид)гафния(IV);
 трибензил (N-фенил-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 40 трибензил (N-(2',6'-ди-изопропилфенил)-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV);
 трибензил (N-(2',6'-ди-изопропилфенил)-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)титана(IV); и трихлорид (N-(2',6'-ди-изопропилфенил)-3,5-ди-(1',1'-диметилбензил)салицилимино)циркония(IV).

45 Другие каталитически активные соединения

Каталитические композиции в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами изобретения включают один или более комплексов, известных как катализаторы на основе переходных металлов с бидентатными лигандами,
 50 содержащими пиридиновые или хинолиновые группировки, например, описанные в патенте US 6103657.

В одном из предпочтительных вариантов эти каталитически активные соединения представляют формулой



в которой М представляет собой металл, выбранный из групп с 3 по 13 или групп лантанидов и актинидов Периодической таблицы элементов; Q связан с М, причем
 5 каждый Q является одновалентным, двухвалентным или трехвалентным анионом; X и Y связаны с М; один или более из X и Y представляют собой гетероатомы, предпочтительно X, и Y являются гетероатомами; Y содержится в гетероциклическом кольце J, причем J включает от 2 до 50 не водородных атомов, предпочтительно от 2 до 30 атомов углерода; Z связан с X, причем Z включает от 1
 10 до 50 не водородных атомов, предпочтительно от 1 до 50 атомов углерода, предпочтительно Z представляет собой циклическую группу, содержащую от 3 до 50 атомов, предпочтительно от 3 до 30 атомов углерода; t равно 0 или 1; если t равно 1, A представляет собой мостиковую группу, связанную по меньшей мере с одним из X, Y или J, предпочтительно X и J; q составляет 1 или 2; n представляет собой целое число от 1 до 4, в зависимости от окислительного состояния М. В одном из
 15 предпочтительных вариантов, когда X представляет собой кислород или серу, присутствие Z необязательно. В другом предпочтительном варианте, если X представляет собой азот или фосфор, Z присутствует в комплексе. В одном из
 20 предпочтительных вариантов Z предпочтительно является арильной группой, более предпочтительно замещенной арильной группой.

Каталитически активные соединения в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения включают комплексы Ni²⁺
 25 и Pd²⁺, например, как описано в статьях Johnson и др., "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 и Johnson и др., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268, а также в WO 96/23010, опубликованной 1 августа 1996 г., WO 99/02472 и патентах US 5852145,
 30 5866663 и 5880241. Эти комплексы могут представлять собой либо аддукты диалкилового простого эфира, либо алкилированные продукты реакции описанных дигалогенидных комплексов, которые можно активировать в катионном состоянии при помощи подходящих активаторов.

35 Другие каталитически активные соединения в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами изобретения представляют собой комплексы никеля, описанные в WO 99/50313.

Другими каталитически активными соединениями в соответствии с некоторыми
 40 предпочтительными вариантами настоящего изобретения являются каталитически активные соединения металлов групп с 8 по 10 с дииминовыми лигандами, описанные в публикациях PCT WO 96/23010 и WO 97/48735, а также в статье Gibson и др., Chem. Comm., с.с.849-850 (1998).

Другими подходящими каталитически активными соединениями являются имидные
 45 комплексы металлов 5 и 6 групп, описанные в EP-A2-0816384 и патенте US 5851945. Кроме того, металлоценовые катализаторы включают мостиковые бис(ариламидные) соединения элементов 4 группы, описанные в статье D.H. McConville и др. в Organometallics 1195, 14, 5478-5480. Мостиковые бис(амидные) каталитически
 50 активные соединения описаны также в WO 96/27439. Другие подходящие катализаторы описаны как бис(гидроксиароматические азотсодержащие лиганды) в патенте US 5852146. Другие подходящие катализаторы, содержащие один или более атомов элементов 15 группы, включают описанные в WO 98/46651.

Обычные катализаторы на основе переходных металлов

Каталитические композиции в соответствии с другими предпочтительными вариантами настоящего изобретения включают катализаторы обычного типа на основе переходных металлов. Катализаторы обычного типа на основе переходных металлов представляют собой обычные катализаторы Циглера-Натты, ванадиевые и катализаторы типа Филиппса, хорошо известные в данной области техники, например катализаторы Циглера-Натты, описанные в книге Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, John Boor, Academic Press, New York, 1979. Примеры катализаторов обычного типа на основе переходных металлов также описаны в патентах US 4115639, 4077904, 4482687, 4564605, 4721763, 4879359 и 4960741. Каталитически активные соединения обычного типа на основе переходного металла, которые можно включать в состав каталитических композиций, регулируемых в соответствии с настоящим изобретением, включают соединения переходных металлов групп с 3 по 17, предпочтительно с 4 по 12, более предпочтительно с 4 по 6 Периодической таблицы элементов.

Катализаторы обычного типа на основе переходных металлов можно представить формулой MR_x , в которой М представляет собой металл групп с 3 по 17, предпочтительно групп с 4 по 6, более предпочтительно 4 группы, наиболее предпочтительно титан; R представляет собой галоген или гидрокарбилоксильную группу; x представляет собой окислительное состояние металла М. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры R включают алкоксил, феноксил, бромид, хлорид и фторид. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры катализаторов обычного типа на основе переходных металлов, в которых М представляет собой титан, включают $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ и $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

Каталитически активные соединения обычного типа на основе переходных металлов, в которых переходный металл представляет собой электроно-донорные комплексы магния/титана, которые можно включать в каталитически активные композиции, регулируемые в соответствии с настоящим изобретением, описаны, например, в патентах US 4302565 и 4302566. Особенно предпочтительным является производное $MgTiCl_6$ (этилацетата)₄.

В британской патентной заявке 2105355 и патенте US 5317036 описаны различные ванадиевые каталитически активные соединения обычного типа. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры каталитически активных соединений ванадия обычного типа включают тригалогенид ванадила, алкоксилгалогениды и алкоксиды, например, $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$, где Bu = бутил, и $VO(OC_2H_5)_3$; тетрагалогенид ванадия и галогениды алкоксиванадия, например, VCl_4 и $VCl_3(OBu)$; ацетилацетонаты и хлорацетилацетонаты ванадия и ванадила, например, $V(AcAc)_3$ и $VOCl_2(AcAc)$, где (AcAc) представляет собой ацетилацетонат. Особенно предпочтительными ванадиевыми каталитически активными соединениями обычного типа являются $VOCl_3$, VCl_4 и $VOCl_2-OR$, где R представляет собой углеводородный радикал, предпочтительно C₁-C₁₀алифатический или ароматический углеводородный радикал, например, этил, фенил, изопропил, бутил, пропил, n-бутил, изобутил, трет-бутил, гексил, циклогексил, нафтил и т.д., а также ацетилацетонаты ванадия.

Каталитически активные хромовые соединения обычного типа, которые часто называют катализаторами типа Филиппса, подходящие для применения в соответствии с настоящим изобретением, включают CrO_3 , хромоцен, силлхромат, хромилхлорид (CrO_2Cl_2), 2-этилгексаноат хрома, ацетилацетонат хрома ($Cr(AcAc)_3$) и

подобные. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры описаны в патентах US 3709853, 3709954, 3231 550, 3242099 и 4077904.

Еще некоторые катализаторы и каталитические системы обычного типа на основе переходных металлов, подходящие для применения в некоторых предпочтительных вариантах настоящего изобретения, описаны в патентах US 4124532, 4302565, 4302566, 4376062, 4379758, 5066737, 5763723, 5849655, 5852144, 5854164 и 5869585 и опубликованы в EP-A2 0416815 A2 и EP-A1 0420436.

Другие катализаторы в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения представляют собой или включают катионные катализаторы, например, $AlCl_3$ и другие кобальтовые, железные, никелевые и палладиевые катализаторы, хорошо известные в данной области техники. См., например, патенты US 3487112, 4472559, 4182814 и 4689437.

Предполагается, что в каталитические композиции можно включать другие катализаторы, регулируемые в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения, например, описанные в патентах US 4937299, 4935474, 5281679, 5359015, 5470811 и 5719241.

Кроме того, предполагается, что одно или более каталитически активных соединений, описанных выше, можно применять в комбинации с одной или более каталитическими композициями (например, каталитических систем). Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры смешанных катализаторов и каталитических систем описаны в патентах US 4159965, 4325837, 4701432, 5124418, 5077255, 5183867, 5391660, 5395810, 5691264, 5723399 и 5767031 и PCT WO 96/23010, опубликованной 1 августа 1996 г.

Активаторы и способы активации

Каталитически активные соединения для полимеризации активируют разнообразными известными способами с целью получения соединений, содержащих вакантный координационный центр, который будет координировать, включать и обеспечивать полимеризацию олефина (олефинов). В настоящем описании под выражением «активатор» понимают любое вещество, которое может активировать каталитически активное соединение (например, катализатор, включенный в состав каталитической композиции, активность которой регулируют в соответствии с настоящим изобретением) путем превращения нейтрального каталитически активного соединения в каталитически активное соединение, представляющее собой катион. Примерами активаторов являются алюмоксаны, алкилы алюминия, ионизирующие активаторы, которые могут быть нейтральными или ионными, и сокатализаторы обычного типа.

Алюмоксаны и активаторы на основе алкилалюминия

Алюмоксановые активаторы применяют в качестве активаторов каталитических композиций, активность которых регулируют в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения. Алюмоксаны в общем представляют собой олигомерные соединения, содержащие группировки $-Al(R)-O-$, в которых R представляет собой алкильную группу. Примеры алюмоксанов включают метилалюмоксан (MAO), модифицированный метилалюмоксан (ММАО), этилалюмоксан и изобутилалюмоксан. Алюмоксаны можно получать гидролизом соответствующих соединений триалкилалюминия. ММАО можно получать гидролизом триметилалюминия и высших триалкильных производных алюминия, например триизобутилалюминия. ММАО обычно более растворимы в алифатических растворителях и более устойчивы при хранении. Существуют различные способы

получения алюмоксана и модифицированных алюмоксанов, не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры которых описаны в патентах US 4665208, 4952540, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5308815, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031, 5391793, 5391529, 5693838, 5731253, 5731451, 5744656, 5847177, 5854166, 5856256 и 5939346, в европейских публикациях EP-A-0561476, EP-B1-0279586, EP-A-0594-218 и EP-B1-0586665, а также публикациях PCT WO 94/10180 и WO 99/15534. Другие алюмоксаны представляют собой модифицированный метилалюмоксановый (ММАО) сокатализатор типа 3А (который производит фирма Akzo Chemicals, Inc. под фабричной маркой Модифицированный метилалюмоксан типа 3А, он описан в патенте US 5041584).

Алкилалюминиевые или алюминийорганические соединения, которые можно применять в качестве активаторов, включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий и подобные.

Ионизирующие активаторы

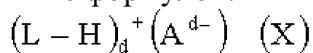
Катализаторы, активность которых регулируют в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения, главным образом активируют с использованием ионизирующего или стехиометрического активатора, нейтрального или ионного, например, три(н-бутил)аммонийтетраakis (пентафторфенил)бора, неметаллического предшественника трисперфторфенилбора или неметаллического предшественника трисперфторнафтилбора, полигалогенированных гетероборановых анионов (WO 98/43983), борной кислоты (патент US 5942459) или их комбинации. Катализатор, активность которого регулируют в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения, главным образом активируют с помощью нейтральных или ионных активаторов по отдельности или в комбинации с алюмоксановыми или модифицированными алюмоксановыми активаторами.

Примеры нейтральных стехиометрических активаторов включают тризамещенные бор, теллур, алюминий, галлий и индий, или их смеси. Три замещающие группы независимо выбирают из алкилов, алкенилов, галогенов, замещенных алкилов, арилов, арилгалогенидов, алкоксилов и галогенидов. Предпочтительно три группы независимо выбирают из галогена, моно- или полициклических (включая галогензамещенные) арильных, алкильных и алкенильных соединений, а также их смесей; предпочтительными являются алкенильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, алкоксильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, и арильные группы, содержащие от 3 до 20 атомов углерода (включая замещенные арилы). Более предпочтительно три группы представляют собой алкилы, содержащие от 1 до 4 углеродных групп, фенил, нафтил или их смеси. Еще более предпочтительно три группы представляют собой галогенированные, предпочтительно фторированные арильные группы. Наиболее предпочтительно нейтральный стехиометрический активатор представляет собой трисперфторфенилбор или трисперфторнафтилбор.

Ионные стехиометрические соединения - активаторы могут содержать активный протон или некоторые другие катионы, связанные, но не скоординированные, или только слабо скоординированные с оставшимся ионом ионизирующего соединения. Такие соединения и подобные им описаны в европейских публикациях EP-A-0570982, EP-A-0520732, EP-A-0495375, EP-B1-0500944, EP-A-0277003 и EP-A-0277004, а также в патентах US 5153157, 5198401, 5066741, 5206197, 5241025, 5384299 и 5502124.

В некоторых предпочтительных вариантах стехиометрические активаторы

включают катионный и анионный компоненты, и их можно представить приведенной ниже формулой:



5 в которой L представляет собой нейтральное основание Льюиса; H представляет собой водород; $(L-H)^+$ представляет собой кислоту Бренстеда; A^{d-} представляет собой не координирующий анион, имеющий заряд d-; d представляет собой целое число от 1 до 3.

10 Катионный компонент $(L-H)_d^+$ может включать кислоты Бренстеда, например протоны или протонированные основания Льюиса, или способные к восстановлению кислоты Льюиса, способные также к протонированию или отрыву группировки, например, алкильной или арильной, от металлоцена или предшественника катализатора, содержащего переходный металл 15 группы, с образованием катионных частиц переходного металла.

15 Активирующий катион $(L-H)_d^+$ может представлять собой кислоту Бренстеда, способную передавать протон предшественнику каталитически активного соединения переходного металла, что приводит к получению катиона переходного металла, включая катионы аммония, оксония, фосфония, кремния и их смеси, предпочтительно аммониевые соединения на основе метиламина, анилина, диметиламина, диэтиламина, N-метиланилина, дифениламина, триметиламина, триэтиламина, N,N-диметиланилина, метилдифениламина, пиридина, пара-бром- N,N-диметиланилина, пара-нитро- N,N-диметиланилина, фосфониевые соединения на основе

20 триэтилфосфина, трифенилфосфина и дифенилфосфина, оксониевые соединения на основе простых эфиров, например диметилового эфира, диэтилового эфира, тетрагидрофуран и диоксан, сульфониевые соединения на основе простых тиоэфиров, например диэтилтиоэфиров и тетрагидротиофена, и их смеси. Активирующий

25 катион $(L-H)_d^+$ может также представлять собой акцептирующую группу, например серебро, карбониевые, тропилиевые, карбениевые, ферроценовые ионы и их смеси, предпочтительно карбониевые и ферроценовые ионы. Наиболее предпочтительно $(L-H)_d^+$ представляет собой трифенилкарбониевый ион.

30 Анионный компонент A^{d-} включает соединения формулы $[M^{k+}Q_n]^{d-}$, в которой k представляет собой целое число от 1 до 3; n представляет собой целое число от 2 до 6; n-k=d; M представляет собой элемент, выбранный из 13 группы Периодической таблицы элементов, предпочтительно бор или алюминий, а Q независимо представляет собой гидрид, мостиковый или не мостиковый диалкиламидный радикал, галогенид,

35 алкоксид, арилоксид, гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, галогенкарбил, замещенный галогенкарбил, а также галогензамещенные гидрокарбильные радикалы, причем указанный Q содержит до 20 атомов углерода при условии, что Q представляет собой галогенид при не более чем одном появлении. Предпочтительно каждый Q

40 представляет собой фторированную гидрокарбильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно каждый Q представляет собой фторированную арильную группу, и наиболее предпочтительно каждый Q

45 представляет собой пентафторированную арильную группу. Примеры подходящих A^{d-} также включают соединения дибора, как описано в патенте US 5447895.

50 Иллюстративные, но не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры соединений бора, которые можно применять в качестве активирующего сокатализатора при приготовлении катализаторов, регулируемых в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой тризамещенные аммониевые соли,

например, перечисленные ниже:

тетрафенилборат триметиламмония,
 тетрафенилборат триэтиламмония,
 тетрафенилборат трипропиламмония,
 5 тетрафенилборат три(н-бутил)аммония,
 тетрафенилборат три(трет-бутил)аммония,
 тетрафенилборат N,N-диметиланилина,
 тетрафенилборат N,N-диэтиланилина,
 10 тетрафенилборат N,N-диметил-(2,4,6-триметиланилина),
 тетраakis(пентафторфенил)борат триметиламмония,
 тетраakis(пентафторфенил)борат триэтиламмония,
 тетраakis(пентафторфенил)борат трипропиламмония
 тетраakis(пентафторфенил)борат три(н-бутил)аммония,
 15 тетраakis(пентафторфенил)борат три(втор-бутил)аммония,
 тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилина,
 тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диэтиланилина,
 тетраakis(пентафторфенил)борат N-диметил-(2,4,6-триметиланилина),
 20 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат триметиламмония,
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат триэтиламмония,
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат трипропиламмония,
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат три(н-бутил)аммония,
 25 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат диметил(трет-бутил)аммония,
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат N,N-диметиланилина,
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат N,N-диэтиланилина, и
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат N,N-диметил-(2,4,6-триметиланилина);
 соли диалкиламмония, например: тетраakis(пентафторфенил)борат ди-

30 (изопропил)аммония и тетраakis(пентафторфенил)борат дициклогексилламмония; а также тризамещенные соли фосфония, например: тетраakis(пентафторфенил)борат трифенилфосфония, тетраakis(пентафторфенил)борат три(о-толил)фосфония и тетраakis(пентафторфенил)борат три(2,6-диметилфенил)фосфония.

Наиболее предпочтительно ионный стехиометрический активатор $(L-H)_d^+ (A^{d-})$

35 представляет собой тетра(перфторфенил)борат N,N-диметиланилина или тетра(перфторфенил)борат трифенилкарбения.

В некоторых предпочтительных вариантах катализатор или каталитическую систему, активность которых регулируют в соответствии с некоторыми
 40 предпочтительными вариантами изобретения, сначала активируют с применением ионизирующих ионных соединений, не содержащих активного протона, но способных образовывать металлоценовый каталитически активный катион и его не координирующий анион (например, как описано в EP-A-0426637, EP-A-0573403 и патенте US 5387568).

45 Сокатализаторы обычного типа

Как правило, обычные каталитически активные соединения на основе переходных металлов, за исключением некоторых каталитически активных соединений обычного
 50 обычного типа, которые можно представить формулой $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$, в которой M^3 представляет собой металл групп с 1 по 3 и с 12 по 13 Периодической таблицы элементов; M^4 представляет собой металл 1 группы Периодической таблицы элементов; v представляет собой число от 0 до 1; каждый из X^2 представляет собой

любой галоген; с представляет собой число от 0 до 3; каждый R^3 представляет собой
 5 одновалентный углеводородный радикал или водород; b представляет собой число
 от 1 до 4; и (b-c) составляет один или более. Другие металлоорганические
 10 сокатализаторы обычного типа для вышеупомянутых катализаторов обычного типа
 на основе переходных металлов имеют формулу $M^3R^3_k$, в которой M^3 представляет
 собой металл групп IA, IIA, IIB или IIIA, например литий, натрий, бериллий, барий,
 бор, алюминий, цинк, кадмий и галлий; k равно 1, 2 или 3, в зависимости от
 15 валентности M^3 , которая, в свою очередь, обычно зависит от конкретной группы, к
 20 которой принадлежит металл M^3 ; и каждый радикал R^3 может представлять собой
 любой одновалентный углеводородный радикал.

Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры металлоорганических
 соединений - сокатализаторов обычного типа, которые можно применять совместно с
 15 каталитически активными соединениями обычного типа, описанными выше,
 включают метиллитий, бутиллитий, дигексилртуть, бутилмагний, диэтилкадмий,
 бензилкалий, диэтилцинк, три-н-бутилалюминий, диизобутилэтилбор, диэтилкадмий,
 ди-н-бутилцинк и три-н-амилбор, и конкретно алкилалюминиевые соединения,
 20 например тригексилалюминий, триэтилалюминий, триметилалюминий и
 триизобутилалюминий. Другие соединения - сокатализаторы обычного типа
 включают органические моногалогениды и гидриды металлов 2 группы, а также
 органические моно- или дигалогениды и гидриды металлов 3 и 13 групп. Не
 ограничивающие объем настоящего изобретения примеры таких соединений -
 25 сокатализаторов обычного типа включают диизобутилалюминийбромид, дихлорид
 изобутилбора, метилмагнийхлорид, этилбериллийхлорид, этилкальцийбромид,
 диизобутилалюминийгидрид, метилкадмийгидрид, диэтилборгидрид,
 гексилбериллийгидрид, дипропилборгидрид, октилмагнийгидрид, бутилцинкгидрид,
 30 дихлорборгидрид, дибромалюминийгидрид и бромкадмийгидрид.
 Металлоорганические соединения - сокатализаторы обычного типа известны лицам,
 квалифицированным в данной области техники; более подробное обсуждение этих
 соединений можно найти в патентах US 3221002 и 5093415.

Дополнительные активаторы

35 Другие активаторы включают описанные в публикации PCT WO 98/07515,
 например, трис(2,2',2''-нонафторбифенил)фторалюминат. Катализатор или
 каталитическую систему, активность которых регулируют в соответствии с
 некоторыми предпочтительными вариантами изобретения, преимущественно
 40 активируют с использованием комбинаций активаторов, например алюмоксанов и
 ионизирующих активаторов в комбинации (как описано, например, в EP-B1 0573120,
 публикации PCT WO 94/07928 и WO 95/14044, а также в патентах US 5153157 и 5453410).

Катализаторы, активность которых регулируют в соответствии с некоторыми
 предпочтительными вариантами настоящего изобретения, преимущественно
 45 активируют с использованием активаторов, описанных в WO 98/09996, которые
 включают (с целью активации металлоценовых каталитически активных соединений)
 перхлораты, периодаты и иодаты, включая их гидраты. В WO 98/30602 и WO 98/30603
 описано применение (2,2'-бисфенил-дитриметилсиликата)лития-4ТГФ в качестве
 активатора металлоценового каталитически активного соединения. В WO 99/18135
 50 описано применение бор-алюминийорганических активаторов. В EP-B1-0781299
 описано применение солей силиция в комбинации с некоординирующим совместимым
 анионом. Также в качестве методов активации с целью превращения нейтральных
 металлоценовых каталитически активных соединений или их предшественников в

металлоценовый катион, способный осуществлять полимеризацию олефинов, рассматривают такие способы, как облучение (например, как описано в EP-B1-0615981), электрохимическое окисление и подобные. Другие активаторы или способы активации металлоценового каталитически активного соединения описаны, например, в патентах US 5849852, 5859653 и 5869723, а также в WO 98/32775 и WO 99/42467 (диоктадецилметиламмоний-бис(трис(пентафторфенил)боран) бензимидазол).
5

Другой подходящий образующий ионы активирующий сокатализатор включает соль катионного оксилителя и некоординирующий совместимый анион, представляемый формулой $(OX^{e+})_d(A^{d-})_e$, в которой OX^{e+} представляет собой катионный окислитель, имеющий заряд $e+$; e представляет собой целое число от 1 до 3; а A^- и d определены выше. Примеры катионных окислителей включают ферроцен, замещенный гидрокарбильными группами ферроцен, Ag^+ или Pb^{+2} . Особенно предпочтительные варианты A^{d-} представляют собой анионы, которые определены выше при описании активаторов, содержащих кислоты Бренстеда, конкретно тетраакис(пентафторфенил)борат.
10
15

Катализатор, активность которого регулируют в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения, преимущественно активируют с применением комбинации одного или более активаторов или способов активации, описанных выше. Например, комбинация активаторов описана в патентах US 5153157 и 5453410, европейской публикации EP-B1 0573120 и публикациях PCT WO 94/07928 и WO 95/14044. Во всех этих документах описано применение алюмоксана и ионизирующего активатора совместно с металлоценовым каталитически активным соединением.
20
25

Носители, подложки и общие методики нанесения

В типичных предпочтительных вариантах каталитическая композиция, активность которой регулируют в соответствии с настоящим изобретением, включает каталитически активное соединение и материал носителя или подложки, и предпочтительно также нанесенный активатор. Например, каталитически активное соединение (или активирующее соединение, или каталитически активное соединение и активирующее соединение) можно наносить, приводить в контакт, наносить пары, связывать или внедрять, адсорбировать или абсорбировать на носитель или подложку.
30
35

Материал носителя

Материал носителя может представлять собой любые обычные материалы носителей. Предпочтительно материал носителя представляет собой пористый материал, например тальк, неорганический оксид или неорганический хлорид. Другие материалы носителя включают полимерные материалы (например, полистирол), функционализированные или сшитые органические носители, например полиолефиновые или полимерные соединения полистирола с дивинилбензолом, цеолиты, глины или любые другие органические или неорганические материалы, и подобные, или их смеси.
40
45

Предпочтительные материалы носителей представляют собой неорганические оксиды, которые включают оксиды металлов групп 2, 3, 4, 5, 13 или 14. Предпочтительные носители включают оксид кремния, пирогенный оксид кремния, оксид алюминия (WO 99/60033), оксид кремния - оксид алюминия и их смеси. Другие подходящие носители включают оксид магния, оксид титана, оксид циркония, хлорид магния (патент US 5965477), монтмориллонит (европейский патент EP-B1 0511665), филлосиликат, цеолиты, тальк, глины (патент US 6034187) и подобные. Также можно применять комбинации этих материалов носителей, например оксид кремния - оксид
50

хрома, оксид кремния - оксид алюминия, оксид кремния - оксид титана и подобные. Дополнительные материалы носителей могут включать пористые акриловые полимеры, описанные в EP 0767184 B1.

5 Другие материалы носителей включают наноккомпозиты, описанные в WO 99/47598, аэрогели, описанные в WO 99/48605, сферулиты, описанные в патенте US 5972510, полимерные гранулы, описанные в WO 99/50311. Предпочтительным носителем является пирогенный оксид кремния, поставляемый под торговой маркой Cabosil™ TS-610, поставщик Cabot Corporation. Пирогенный оксид кремния обычно представляет собой оксид кремния с размером частиц от 7 до 30 нм, который обработан диметилсилилдихлоридом так, что модификатор закрывает большинство

10 поверхностных гидроксильных групп. Обычно предпочтительно, чтобы материал носителя, наиболее предпочтительно неорганический оксид, имел удельную поверхность в интервале от примерно 10 до 15 примерно 700 м²/г, объем пор в интервале от примерно 0,1 до примерно 4,0 см³/г, и средний размер частиц в интервале от примерно 5 до примерно 500 мкм. Более предпочтительно удельная поверхность материала носителя составляет от примерно 50 до примерно 500 м²/г, объем пор от примерно 0,5 до примерно 3,5 см³/г, 20 а средний размер частиц от примерно 10 до примерно 200 мкм. Наиболее предпочтительно удельная поверхность материала носителя составляет от примерно 100 до примерно 400 м²/г, объем пор от примерно 0,8 до примерно 3,0 см³/г, а средний размер частиц от примерно 5 до примерно 100 мкм. Средний размер пор носителя обычно составляет от 10 до 1000 Å, предпочтительно от 50 до примерно 500 25 Å, и наиболее предпочтительно от 75 до примерно 350 Å.

Материалы носителя могут быть химически обработанными, например, фторидными соединениями, как описано в WO 00/12565. Другие нанесенные активаторы описаны, например, в WO 00/13792, в котором речь идет о нанесенном борсодержащем твердом кислотном комплексе.

В способе формирования нанесенного компонента каталитической композиции количество жидкости, в которой присутствует активатор, в четыре раза меньше объема пор материала носителя, более предпочтительно в три раза меньше, еще более 35 предпочтительно в два раза; предпочтительные интервалы включают от 1,1 до 3,5 раз меньше, и наиболее предпочтительно меньше от 1,2 до 3 раз. В альтернативном предпочтительном варианте количество жидкости, в которой присутствует активатор, составляет от одного до менее одного объема пор материала носителя, используемого для получения нанесенного активатора.

40 Методики измерения общего объема пор пористого носителя хорошо известны в данной области техники.

Нанесенные активаторы

В некоторых предпочтительных вариантах каталитическая композиция, активность которой регулируют в соответствии с настоящим изобретением, включает нанесенный 45 активатор. Многие нанесенные активаторы описаны в различных патентах и публикациях, которые включают: патент US 5728855, направленный на получение нанесенного олигомерного алкилалюмоксана, получаемого обработкой триалкилалюминия диоксидом углерода перед гидролизом; патенты US 5831109 50 и 5777143, в которых описан нанесенный метилалюмоксан, полученный в не гидролитическом процессе; патент US 5731451, в котором описан способ получения нанесенного алюмоксана окислением триалкилсилоксановой группировки; в патенте US 5856255 описано приготовление нанесенного вспомогательного

катализатора (алюмоксана или борорганического соединения) при повышенных температурах и давлениях; в патенте US 5739368 описан способ термообработки алюмоксана и нанесения его на носитель; EP-A-0545152, в которой обсуждается добавление металлоцена к нанесенному алюмоксану и добавление дополнительного количества метилалюмоксана; патенты US 5756416 и 6028151, в которых обсуждается каталитическая композиция на основе алюмоксана, нанесенного на носитель пропиткой, металлоцена и алкилалюминия, а также метилалюмоксана; в EP-B1-0662979 описано применение металлоцена совместно с носителем для катализатора - оксидом кремния, прореагировавшим с алюмоксаном; PCT WO 96/16092 описывает нагретый носитель, обработанный алюмоксаном и промытый с целью удаления не прикрепившегося алюмоксана; во всех патентах US 4912075, 4937301, 5008228, 5086025, 5147949, 4871705, 5229478, 4935397, 4937217 и 5057475, а также PCT WO 94/26793 описано прибавление металлоцена к нанесенному активатору; в патенте US 5902766 описан нанесенный активатор, обладающий конкретным распределением алюмоксана на частицах оксида кремния; патент US 5468702 описывает старение нанесенного активатора и добавление металлоцена; патент US 5968864 описывает обработку твердого вещества алюмоксаном и введение металлоцена; в EP 0747430 A1 описан способ применения металлоцена на нанесенном метилалюмоксане и триметилалюминии; в EP 0969019 A1 описано применение металлоцена и нанесенного активатора; в EP-B2-0170059 описан способ полимеризации с применением металлоцена и алюминийорганического соединения, которое образуется при реакции триалкилалюминия с носителем, содержащим воду; в патенте US 5212232 описано применение нанесенного алюмоксана и металлоцена для получения полимеров на основе стирола; в патенте US 5026797 обсуждается способ полимеризации с применением твердого компонента соединения циркония и нерастворимого в воде пористого неорганического оксида, предварительно обработанного алюмоксаном; в патенте US 5910463 описан способ получения носителя для катализатора соединением дегидратированного материала носителя, алюмоксана и многофункционального органического сшивающего агента; в патентах US 5332706, 5473028, 5602067 и 5420220 обсуждается способ получения нанесенного активатора, причем объем алюмоксанового раствора меньше объема пор материала носителя; в WO 98/02246 описан оксид кремния, обработанный раствором, содержащим источник алюминия и металлоцен; в WO 99/03580 описано применение нанесенного алюмоксана и металлоцена; в EP-A1-0953581 описана гетерогенная каталитическая система, включающая нанесенный алюмоксан и металлоцен; в патенте US 5015749 описан способ получения полигидрокарбилалюмоксана с применением пористого органического или неорганического поглощающего материала; в патентах US 5446001 и 5534474 описан способ получения одного или более алкилалюмоксанов, закрепленных на твердом сыпучем инертном носителе; и в EP-A1-0819706 описан способ получения твердого оксида кремния, обработанного алюмоксаном. В приведенных ниже статьях описаны потенциально подходящие для применения нанесенные активаторы и способы их получения: в статье W.Kaminsky, и др., "Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes", Journal of Polymer Science т.37, 2959-2968 (1999) описан процесс нанесения метилалюмоксана на носитель, за которым следует нанесение металлоцена; в статье Junting Xu, и др. "Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica", European Polymer Journal 35 (1999) 1289-1294, описано применение оксида кремния, обработанного метилалюмоксаном и

металлоценом; в статье Stephen O'Brien, и др., "EXAFS analysis of a chiral alkene polymerization catalyst incorporated in the mesoporous silicate MCM-41" Chem. Commun. 1905-1906 (1997) описан алюмоксан, закрепленный на модифицированном мезопористом оксиде кремния; в статье F. Bonini, и др., "Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modeling" Journal of Polymer Science, т.33 с.2393-2402 (1995) описано применение метилалюмоксана, нанесенного на оксид кремния и содержащего металлоцен. Любые способы, обсуждаемые в приведенных ссылках, можно применять для получения нанесенного активирующего компонента, используемого в каталитических композициях, которые регулируют в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения.

В других предпочтительных вариантах нанесенный активатор (например, нанесенный алюмоксан) подвергают старению в течение определенного периода времени перед применением (например, как описано в патентах US 5468702 и 5602217).

В некоторых предпочтительных вариантах нанесенный активатор находится в сухом состоянии (представляет собой твердое вещество). В других предпочтительных вариантах нанесенный активатор находится в практически сухом состоянии или в виде суспензии (например, суспензии в минеральном масле).

В других предпочтительных вариантах применяют два или более отдельно нанесенных активатора, или, в качестве альтернативы, применяют два или более различных активатора на одном носителе.

В других предпочтительных вариантах материал носителя, предпочтительно частично или полностью дегидратированный материал носителя (например, дегидратированный при температуре от 200 до 600°C оксид кремния) контактирует с алюминийорганическим или алюмоксановым соединением. В предпочтительном варианте, в котором применяют алюминийорганическое соединение, активатор формируют *in situ* на или в материале носителя в результате реакции, например, между триметилалюминием и водой.

В другом предпочтительном варианте носители, содержащие основания Льюиса, вступают в реакцию с активатором на основе кислоты Льюиса с образованием связанного с носителем соединения, обладающего льюисовской кислотностью (например, как описано в патенте US 6147173). Оксиды кремния, содержащие гидроксильные группы, обладающие льюисовской кислотностью, представляют собой типичные оксиды металла/металлоида, к которым применим такой способ связывания с носителем.

Другие предпочтительные варианты нанесения активатора описаны в патенте US 5427991, в котором описаны нанесенные не координирующие анионы на основе триперфторфенилбора; в патенте US 5643847 обсуждается реакция обладающих льюисовской кислотностью соединений элементов 13 группы с оксидами металлов, например оксидом кремния, и описана реакция триперфторфенилбора с силанольными группами (гидроксильными группами, соединенными с кремнием), приводящая к связыванию анионов, способных протонировать металлоорганические каталитически активные соединения переходных металлов с получением каталитически активных катионов, заряд которых уравновешен связанными с ними анионами; иммобилизованные обладающие кислотностью Льюиса катализаторы на основе элементов IIIA группы, подходящие для карбокатионной полимеризации, описаны в патенте US 5288677; в статье James C.W.Chien, Jour. Poly. Sci.: Pt A: Poly. Chem, т.29, 1603-1607 (1991) описана полимеризация олефина с участием метилалюмоксана (MAO), прореагировавшего с оксидом кремния (SiO₂) и

металлоценами, и описано ковалентное связывание атома алюминия с оксидом кремния через атом кислорода, принадлежащий поверхностным гидроксильным группам оксида кремния.

5 В некоторых предпочтительных вариантах нанесенный активатор готовят следующим образом: в реакторе с перемешиванием и регулировкой температуры и давления получают раствор активатора в подходящем растворителе, затем добавляют материал носителя при температурах от 0 до 100°C, осуществляют контакт носителя с раствором активатора в течение периода времени, составляющего до 24 часов; затем, 10 используя подходящие комбинации температуры и давления, удаляют растворитель с получением свободно текучего порошка. Температуры могут составлять от 40 до 120°C, а давления от 5 до 20 фунтов на квадратный дюйм (абс.) (от 34,5 до 138 кПа). С целью облегчения удаления растворителя можно также применять продувку инертным газом. Можно применять другие последовательности прибавления 15 компонентов, например суспендировать материал носителя в подходящем растворителе, а затем прибавлять активатор.

Компоненты каталитической композиции, полученные распылительной сушкой

В других предпочтительных вариантах носитель соединяют с одним или более 20 активаторами и подвергают распылительной сушке с получением нанесенного активатора. Например, пирогенный оксид кремния соединяют с метилалюмоксаном и затем подвергают распылительной сушке с получением нанесенного метилалюмоксана. Предпочтительно носитель соединяют с алюмоксаном, подвергают распылительной сушке и затем помещают в минеральное масло с получением 25 суспензии, которую можно применять в некоторых предпочтительных вариантах настоящего изобретения.

В других предпочтительных вариантах одно или более каталитически активных соединений, описанных выше, соединяют с необязательным материалом 30 (материалами) носителя и/или с необязательным активатором (активаторами) и подвергают распылительной сушке до соединения с суспендирующим разбавителем.

В других предпочтительных вариантах каталитически активные соединения и/или активаторы соединяют с материалом носителя, например сыпучим материалом 35 наполнителя, и затем подвергают распылительной сушке, например, с получением свободно текучего порошка. Распылительную сушку можно осуществлять любыми способами, известными в данной области техники (например, как описано в EP A 0668295 B1, патентах US 5674795 и 5672669, в которых конкретно описана распылительная сушка нанесенных катализаторов). В общем, можно производить 40 распылительную сушку катализаторов следующим образом: каталитически активное соединение и необязательный активатор помещают в раствор (при желании, допустима реакция между каталитически активным соединением и активатором), добавляют материал наполнителя, например оксид кремния или пирогенный оксид кремния, например, Gasil™ или Cabosil™, затем под высоким давлением раствор 45 пропускают через форсунку. Раствор можно распылять на поверхность или таким образом, чтобы капли высохли в воздухе. Обычно применяют следующий способ: диспергирование оксида кремния в толуоле, перемешивание в растворе активатора и затем перемешивание в растворе каталитически активного соединения. Обычные 50 концентрации суспензии составляют примерно от 5 до 8% мас. Этот состав может сохраняться в виде суспензии в течение 30 минут при небольшом перемешивании или встряхивании вручную с целью поддержания состава в суспендированном состоянии до осуществления распылительной сушки. В одном из особенно предпочтительных

вариантов состав материала, который подвергают сушке, включает примерно 40-50% мас. активатора (предпочтительно алюмоксана), 50-60% мас. SiO_2 и примерно 2% мас. каталитически активного соединения.

5 При приготовлении простых смесей каталитически активных соединений два или более таких соединения можно смешивать в нужном соотношении на последней стадии. В другом предпочтительном варианте возможны более сложные методики, например добавление первого каталитически активного соединения к смеси активатор/наполнитель в течение определенного времени реакции t , затем 10 прибавление раствора второго каталитически активного соединения, смешивание в течение другого определенного периода времени x , после чего смесь подвергают распылительной сушке. Наконец, до прибавления первого каталитически активного соединения на основе металла в смеси активатор/наполнитель может присутствовать другая добавка, например 1-гексен в количестве примерно 10% об.

15 В других предпочтительных вариантах в смесь добавляют связующее. Его можно прибавлять в качестве средства улучшения морфологии частиц, то есть получения более узкого распределения частиц по размеру, более низкой пористости частиц и использования меньших количеств алюмоксана, который действует как связующее.

20 В других предпочтительных вариантах раствор металлоценового соединения и необязательный активатор можно соединять с различными суспендированными каталитически активными соединениями, подвергнутыми распылительной сушке, и затем вводить в реактор.

25 Частицы, подвергнутые распылительной сушке, обычно подают в реактор полимеризации в виде суспензии в минеральном масле. Концентрация твердого вещества в масле составляет от примерно 10 до 30% мас., предпочтительно от 15 до 25% мас. В некоторых предпочтительных вариантах размеры частиц, подвергнутых распылительной сушке, могут составлять от менее чем примерно 10 до примерно 100 30 мкм, тогда как обычные нанесенные катализаторы имеют размер частиц примерно 50 мкм. В особенно предпочтительном варианте средний размер частиц носителя составляет от 1 до 50 мкм, предпочтительно от 10 до 40 мкм.

Каталитические композиции

35 Обычно каталитические композиции, активность которых регулируют в соответствии с настоящим изобретением, включают (или их получают путем соединения) по меньшей мере один компонент катализатора в виде суспензии и/или по меньшей мере один компонент катализатора в виде раствора. В настоящем описании под выражением «суспензия» понимают суспензию твердого вещества, в которой 40 твердое вещество может быть пористым или не пористым, в жидкости. Суспензию компонента катализатора и раствор компонента катализатора можно соединять с получением каталитической композиции, которую затем вводят в реактор полимеризации.

Суспензия компонента катализатора

45 В некоторых предпочтительных вариантах суспензия, которую применяют для получения катализатора или каталитической системы (активность которых регулируют в соответствии с типичными предпочтительными вариантами изобретения с целью получения бимодального полимерного продукта) включает активатор и носитель, или нанесенный активатор. В других предпочтительных вариантах 50 суспензия представляет собой суспензию компонентов катализатора, которая включает по меньшей мере одно каталитически активное соединение, активатор и носитель и/или нанесенный активатор. В некоторых предпочтительных вариантах

каталитически активное соединение в суспензии является нанесенным.

В других предпочтительных вариантах суспензия включает один или более активаторов и носителей и/или нанесенный активатор (активаторы) и/или одно или более каталитически активных соединений (соединения). Например, суспензия может включать два или более активатора (например, нанесенный алюминоксид и модифицированный алюминоксид) и каталитически активное соединение, или суспензия может включать нанесенный активатор и более одного каталитически активного соединения. Предпочтительно суспензия включает нанесенный активатор и два каталитически активных соединения.

В других предпочтительных вариантах суспензия включает нанесенный активатор и два различных каталитически активных соединения, которые можно прибавлять в суспензию по отдельности или в комбинации.

В другом предпочтительном варианте суспензия, содержащая нанесенный алюминоксид, контактирует с каталитически активным соединением, им дают прореагировать, и затем суспензия контактирует с другим каталитически активным соединением. В другом предпочтительном варианте суспензия, содержащая нанесенный алюминоксид, контактирует с двумя каталитически активными соединениями одновременно, и ей дают прореагировать.

В других предпочтительных вариантах молярное отношение металла в активаторе к металлу в каталитически активном соединении в суспензии составляет от 1000:1 до 0,5:1, предпочтительно от 300:1 до 1:1, более предпочтительно от 150:1 до 1:1.

В других предпочтительных вариантах суспензия содержит материал носителя, который может представлять собой любой инертный сыпучий материал носителя, известный в данной области техники, включая, но не ограничиваясь ими, оксид кремния, пирогенный оксид кремния, оксид алюминия, глину, тальк или другие материалы носителя, например, описанные выше. В особенно предпочтительном варианте суспензия содержит нанесенный активатор, например, как описанный выше, предпочтительно метилалюмоксид и/или модифицированный метилалюмоксид, нанесенный на оксид кремния.

Суспензию компонента катализатора, используемую в некоторых предпочтительных вариантах изобретения, готовят суспендированием компонентов катализатора, предпочтительно носителя, активатора и необязательно каталитически активных соединений, в жидком разбавителе. Жидкий разбавитель обычно представляет собой алкан, содержащий от 3 до 60 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 20 атомов углерода, предпочтительно разветвленный алкан, или органическую композицию, например минеральное или силиконовое масло. Используемый разбавитель предпочтительно жидкий в условиях полимеризации и относительно инертный. Концентрацию компонентов в суспензии регулируют так, чтобы в реактор поступала смесь с необходимым соотношением каталитически активного соединения (соединений) и активатора, и/или каталитически активного соединения и другого каталитически активного соединения.

Обычно каталитически активному соединению, носителю и активатору, или нанесенному активатору, и суспензии разбавителя дают возможность проконтактировать друг с другом в течение времени, достаточного для того, чтобы по меньшей мере 50% каталитически активных соединений осадилось на или в носитель, предпочтительно по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 75%, предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере

мере 99%. В одном из предпочтительных вариантов суспензию компонента катализатора готовят перед ее использованием. Времена смешивания составляют до 10 часов, обычно до 6 часов, более типично от 4 до 6 часов. В некоторых предпочтительных вариантах каталитически активное соединение считают нанесенным на носитель, если его концентрация в жидкой части суспензии снижается со временем после прибавления каталитически активного соединения в состав суспензии. Концентрацию каталитически активного соединения в жидком разбавителе можно измерять, например, с использованием спектроскопии индуктивно связанной плазмы (ИСПС), или ультрафиолетовой спектроскопии (УФ) после стандартизации с использованием калибровочной кривой, полученной в подходящем интервале концентраций, как известно в данной области техники. Так, например, считают, что 70% каталитически активного соединения осадилось на носитель, если концентрация каталитически активного соединения в жидкости (не включая носитель) снизилась на 70% от начальной концентрации.

В одном из предпочтительных вариантов каталитически активные соединения можно добавлять к суспензии в виде раствора, суспензии или порошка. Суспензию компонента катализатора готовят перед ее использованием в процессе полимеризации по настоящему изобретению, или суспензию каталитического компонента можно приготовить в ходе процесса.

В одном из предпочтительных вариантов суспензию готовят соединением компонентов катализатора, например катализатора или нанесенного катализатора, и носителя и активатора, или нанесенного активатора, причем соединение всех компонентов проводят одновременно. В другом предпочтительном варианте суспензию готовят следующим образом: сначала добавляют материал носителя, затем добавляют комбинацию катализатора и активирующего компонента.

В другом предпочтительном варианте суспензия включает нанесенный активатор и по меньшей мере одно каталитически активное соединение, причем каталитически активное соединение соединяют с суспензией в виде раствора. Предпочтительным растворителем является минеральное масло.

В другом предпочтительном варианте алюминоксид, предпочтительно метилалюмоксид или модифицированный метилалюмоксид, соединяют с носителем, например прокаленным оксидом кремния или пирогенным оксидом кремния, с получением нанесенного активатора; затем нанесенный активатор диспергируют в жидкости, например дегазированном минеральном масле, а затем к дисперсии прибавляют одно или более каталитически активных соединений и смешивают с получением суспензии компонента катализатора. Каталитически активные соединения предпочтительно добавляют в дисперсию в твердом виде, в виде порошка, раствора или суспензии, предпочтительно суспензии в минеральном масле. Если к дисперсии добавляют более одного каталитически активного соединения, их можно добавлять последовательно или одновременно.

В другом предпочтительном варианте каталитически активное соединение добавляют к суспензии в твердой или порошкообразной форме. В одном из предпочтительных вариантов каталитически активное соединение элемента 15 группы добавляют к суспензии в порошкообразной или твердой форме. В другом предпочтительном варианте $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ и/или $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$ прибавляют к суспензии в виде порошка.

В одном из предпочтительных вариантов суспензия компонента катализатора включает минеральное масло и имеет вязкость от примерно 130 до примерно 2000 сП

при 20°C, более предпочтительно от примерно 180 до примерно 1500 сП при 20°C, и еще более предпочтительно от примерно 200 до примерно 800 сП при 20°C, согласно измерениям на реометре Brookfield модель LVDV-III, помещенном в сухой бокс, продутый азотом (так, чтобы атмосфера практически не содержала влаги и кислорода, то есть содержание каждого из этих компонентов не превышало нескольких част./млн по объему). Суспензии компонента катализатора готовят в сухом боксе, продутом азотом, и помещают в закрытые стеклянные контейнеры непосредственно до момента измерения вязкости, чтобы убедиться, что они полностью суспендированы в начале испытаний. Температуру вискозиметра регулируют с помощью внешней нагреваемой бани, в которой циркулирует жидкий теплоноситель и обогревает вискозиметр. Реометр оснащен подходящим валом для испытуемого материала, как указано в инструкции по применению устройства. Обычно используют валы SC4-34 или SC4-25. Данные анализа, полученные с использованием программного обеспечения Rheocalc V1.1, авторское право 1995, Brookfield Engineering Laboratories, предпочтительно данное программное обеспечение покупают и применяют вместе с данным прибором.

В одном из предпочтительных вариантов суспензия компонента катализатора включает нанесенный активатор и одно или более, или комбинацию каталитически активных соединений, описанных выше формулами с I по IX.

В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора включает нанесенный активатор и одно или более, или комбинацию каталитически активных соединений элемента 15 группы, представленных формулами 1 или 2, приведенными выше.

В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора включает нанесенный активатор и одно или более, или комбинацию содержащих лиганды каталитически активных соединений, представленных приведенными выше формулами с III по VI.

В другом предпочтительном варианте суспензия включает нанесенный активатор, каталитически активное соединение на основе элемента 15 группы, представленное формулами I или II, описанными выше, и содержащее лиганды каталитически активное соединение, представляемое формулами с III по VI.

В другом предпочтительном варианте суспензия включает нанесенный алюминоксид и $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH MBz}_2$, в котором М представляет собой металл 4 группы, каждая группа Vz независимо представляет собой бензильную группу, а Me представляет собой метил.

В другом предпочтительном варианте суспензия включает нанесенный алюминоксид, каталитически активное соединение элемента 15 группы и одно из следующих веществ: бис(н-пропилциклопентадиенил)- MX_2 , (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)- MX_2 , бис(инденил)- MX_2 или (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)- MX_2 , где М представляет собой цирконий, гафний или титан, а X представляет собой хлор, бром или фтор.

Чтобы получить катализатор или каталитическую систему (активность которой регулируют в соответствии с типичными предпочтительными вариантами настоящего изобретения с целью получения бимодального полимерного продукта), суспензию, содержащую любой из описанных компонентов катализатора, можно соединить с раствором, содержащим любой из описанных компонентов катализатора. Можно применять суспензию, содержащую более одного компонента катализатора.

Раствор компонента катализатора

Раствор каталитической композиции, который можно применять для получения

каталитической композиции (активность которой регулируют в соответствии с типичными предпочтительными вариантами изобретения с целью получения бимодального полимерного продукта), может включать по меньшей мере одно каталитически активное соединение, или активатор и по меньшей мере одно

5

каталитически активное соединение.

В некоторых предпочтительных вариантах раствор компонента катализатора, используемый в способе по настоящему изобретению, готовят растворением каталитически активного соединения и необязательных активаторов в жидком

10 растворителе. Жидкий растворитель обычно представляет собой алкан, например, C_5 - C_{30} алкан, предпочтительно C_5 - C_{10} алкан. Можно также применять циклические алканы, например циклогексан, и ароматические соединения, например толуол. Кроме того, в качестве растворителя можно применять минеральное масло. Применяемый

15 раствор должен быть жидким в условиях полимеризации и относительно инертным. В одном из предпочтительных вариантов жидкость, применяемая в растворе каталитически активного соединения, отличается от разбавителя, который применяют для получения суспензии компонента катализатора. В других предпочтительных

20 вариантах жидкость, которую применяют при приготовлении раствора каталитически активного соединения, такая же, как и разбавитель, применяемый для получения раствора компонента катализатора.

15

20

В некоторых предпочтительных вариантах отношение металла в активаторе к металлу в составе каталитически активного соединения в растворе составляет от 1000:1 до 0,5;1, предпочтительно от 300:1 до 1:1, более предпочтительно от 150:1 до 1:1.

25

В некоторых предпочтительных вариантах активатор и каталитически активное соединение присутствуют в растворе в количестве до примерно 90% мас., предпочтительно до примерно 50% мас., предпочтительно до примерно 20% мас., предпочтительно до примерно 10% мас., более предпочтительно до примерно 5% мас.,

30 более предпочтительно менее чем 1% мас., более предпочтительно от 100 част./млн до 1% мас., в расчете на массу растворителя и активатора или каталитически активного соединения.

30

В некоторых предпочтительных вариантах раствор компонента катализатора включает одно из каталитически активных соединений, описанных формулами с I по IX, приведенными выше.

35

В других предпочтительных вариантах раствор компонента катализатора включает каталитически активное соединение элемента 15 группы, представленное формулами I или II, приведенными выше.

40

В других предпочтительных вариантах раствор компонента катализатора включает содержащее лиганды каталитически активное соединение, представленное формулами с III по VI, приведенными выше.

В некоторых предпочтительных вариантах раствор включает бис(н-пропилциклопентадиенил)- MX_2 , (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)- MX_2 , бис(инденил)- MX_2 , (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)- MX_2 , где M представляет собой металл 4 группы, предпочтительно цирконий, гафний или титан, а X представляет собой хлор, бром или фтор.

45

Каталитические композиции

50

Чтобы получить каталитическую композицию (активность которой регулируют в соответствии с типичными предпочтительными вариантами изобретения с целью получения бимодального полимерного продукта), можно соединить растворы,

содержащие один или более компонентов катализатора, описанных в настоящем описании, с суспензиями, содержащими один или более компонентов катализатора. В общем, суспензию компонента катализатора и раствор каталитически активного компонента смешивают в способе по настоящему изобретению с целью получения конечной каталитической композиции, которую затем вводят в реактор полимеризации и соединяют с одним или более олефинов. Можно применять раствор, содержащий более одного компонента катализатора.

В одном из предпочтительных вариантов суспензия содержит по меньшей мере один носитель и по меньшей мере один активатор, предпочтительно нанесенный активатор, и раствор содержит по меньшей мере одно каталитически активное соединение. В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора содержит носитель и активатор и/или нанесенный активатор, а раствор компонента катализатора содержит по меньшей мере одно каталитически активное соединение и по меньшей мере один активатор.

В одном из предпочтительных вариантов суспензия содержит по меньшей мере один носитель и по меньшей мере один активатор, предпочтительно нанесенный активатор, а раствор содержит одно или более каталитически активных соединений и/или одно или более соединений - активатор.

В других предпочтительных вариантах суспензия компонента катализатора содержит более одного носителя (носителей), активатора (активаторов) и/или нанесенного активатора (активаторов), а раствор компонента катализатора содержит по меньшей мере одно каталитически активное соединение и/или по меньшей мере один активатор.

В других предпочтительных вариантах суспензия компонента катализатора содержит носитель, активатор и/или нанесенный активатор, а также каталитически активное соединение и/или нанесенное каталитически активное соединение, а раствор компонента катализатора содержит одно или более каталитически активных соединений и/или по меньшей мере один активатор.

В других предпочтительных вариантах суспензия компонента катализатора содержит более одного носителя (носителей), активатора (активаторов) и/или нанесенных активаторов и более одного каталитически активного соединения, и/или нанесенного каталитически активного соединения, а раствор компонента катализатора содержит по меньшей мере одно каталитически активное соединение и/или по меньшей мере один активатор.

В одном из предпочтительных вариантов каталитическая композиция, полученная соединением суспензии компонента катализатора и раствора компонента катализатора, имеет вязкость от примерно 130 до примерно 2000 сП при 20°C, более предпочтительно от примерно 180 до примерно 1500 сП при 20°C, и еще более предпочтительно от примерно 200 до примерно 800 сП при 20°C.

В другом предпочтительном варианте раствор компонента катализатора включает до 80% мас., предпочтительно до 50% мас., предпочтительно до 20% мас., предпочтительно до 15% мас., более предпочтительно от 1 до 10% мас., более предпочтительно от 3 до 8% мас. комбинации раствора компонента катализатора и суспензии компонента катализатора, в расчете на массу раствора и суспензии. В другом особенно предпочтительном варианте раствор компонента катализатора включает минеральное масло и до 90% мас., предпочтительно до 80% мас., более предпочтительно от 1 до 50% мас., и более предпочтительно от 1 до 20% мас. комбинации раствора компонента катализатора и суспензии компонента

катализатора, в расчете на массу раствора и суспензии.

В некоторых предпочтительных вариантах суспензию компонента катализатора (или каталитической композиции) подают в реактор полимеризации, используя устройство подачи суспензии (например, устройство подачи суспензии, описанное в патенте US 5674795).

В одном и предпочтительных вариантов раствор компонента катализатора, включающий каталитически активное соединение, контактирует с суспензией компонента катализатора так, что по меньшей мере 50% каталитического соединения, которое изначально находилось в растворе компонента катализатора, подвергалось нанесению на подложку, предпочтительно по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 75%, предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере 99%.

В другом предпочтительном варианте раствор компонента катализатора, включающий металлоценовое каталитически активное соединение, контактирует с суспензией компонента катализатора, включающей носитель и активатор, предпочтительно нанесенный активатор, с получением закрепленной каталитической композиции. После контактирования все или практически все, предпочтительно по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 75%, предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере 99% каталитически активного соединения, содержащегося в растворе компонента катализатора, осаждалось на подложку, которая изначально присутствовала в суспензии компонента катализатора. В одном из предпочтительных вариантов каталитически активное соединение рассматривают как нанесенное на подложку, если его концентрация в жидкой части комбинации снижается со временем после добавления каталитически активного соединения из раствора.

В другом предпочтительном варианте нанесенный активатор находится в минеральном масле, которое затем контактирует с раствором металлоценового катализатора до введения каталитической композиции в реактор, предпочтительно контактирование протекает непосредственно в потоке.

В другом предпочтительном варианте каталитическая композиция или ее компоненты могут контактировать с металлической солью карбоновой кислоты, как описано в публикациях PCT WO 00/02930 и WO 00/02931.

В другом предпочтительном варианте раствор включает каталитически активное соединение, а суспензия включает нанесенный активатор, например нанесенный алюминоксид, и два или более каталитически активных соединения, которые могут быть такими же или отличаться от каталитически активного соединения, содержащегося в растворе. Два каталитически активных соединения можно добавлять к суспензии до или после нанесенного активатора. В особенно предпочтительном варианте сначала нанесенный активатор добавляют к жидкому разбавителю с получением суспензии, затем добавляют к суспензии каталитически активное соединение, и затем к суспензии добавляют другое каталитически активное соединение. Второй катализатор предпочтительно добавляют после того, как первое каталитически активное соединение и нанесенный активатор находились в контакте в течение по меньшей мере 1 минуты, предпочтительно по меньшей мере 15 минут, более предпочтительно по меньшей мере 30 минут, более предпочтительно по меньшей мере 60 минут, более предпочтительно по меньшей мере 120 минут, более предпочтительно по меньшей

мере 360 минут.

В другом предпочтительном варианте два каталитически активных соединения прибавляют к суспензии одновременно, в виде одного или различных растворов. В другом предпочтительном варианте каталитически активное соединение контактирует с не нанесенным активатором до введения в суспензию. В особенно предпочтительном варианте не нанесенный активатор представляет собой модифицированный или не модифицированный алюмоксан, например метилалюмоксан.

В другом предпочтительном варианте каталитически активное соединение прибавляют к раствору или суспензии в виде составляющих частей, то есть соединения металла и лигандов. Например, циклопентадиенильные группы, например замещенные или не замещенные циклопентадиеновые, индольные, флуореновые группы и соединения металла, например, тетрагалогенид циркония, можно добавлять к суспензии или раствору, или к ним обоим, и позволять им прореагировать. Аналогично, можно также добавлять соединения металла и/или лиганды к раствору и/или суспензии, которая уже содержит каталитически активные соединения. Соединения металла и лиганды могут быть такими же или отличаться от компонентов каталитически активного соединения в растворе или суспензии. В другом предпочтительном варианте лиганды и/или соединения металла можно прибавлять и в раствор, и в суспензию.

В другом предпочтительном варианте каталитическая композиция включает «бисамидные» каталитически активные соединения (то есть мостиковые бис(ариламидные) соединения элемента 4 группы, описанные в D.H. McConville, и др., Organometallics 1195, 14, 5478-5480, или мостиковые бис(амидные) каталитически активные соединения, описанные в WO 96/27439), соединенные с активатором, подвергнутые распылительной сушке до порошкообразного состояния, затем соединенные с минеральным маслом с получением суспензии. Эту комбинацию можно затем соединить с различными растворами каталитически активного компонента с получением особенно эффективной сложной каталитической системы.

Предпочтительные каталитически активные соединения включают описанные выше металлоценовые катализаторы. В другом особенно предпочтительном варианте суспензия включает нанесенный активатор, а раствор включает каталитически активное соединение. Каталитически активные соединения можно выбрать из различных каталитически активных соединений, описанных выше, включая металлоцены.

В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора включает $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ или $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$, где каждая группа Bz независимо представляет собой бензильную группу, Me представляет собой метил, а раствор включает бис(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , бис(инденил) MX_2 , или (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , где M представляет собой цирконий, гафний или титан, а X представляет собой хлор, бром или фтор.

В другом предпочтительном варианте раствор компонента катализатора включает $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ или $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$, где каждая группа Bz независимо представляет собой бензильную группу, Me представляет собой метил, а суспензия включает: 1) нанесенный алюмоксан и 2) бис(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , бис(инденил) MX_2 , или

(тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , где М представляет собой цирконий, гафний или титан, а Х представляет собой хлор, бром или фтор.

В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора включает 1) нанесенный алюмоксан, 2) бис(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , бис(инденил) MX_2 , (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил) MX_2 , где М представляет собой цирконий, гафний или титан, а Х представляет собой хлор, бром или фтор, и 3) $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ или $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$, а раствор включает металлоценовое соединение.

В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора включает минеральное масло и каталитически активное соединение после распылительной сушки. В другом предпочтительном варианте подвергнутое распылительной сушке каталитически активное соединение представляет собой соединение металла, содержащее элемент 15 группы. В особенно предпочтительном варианте подвергнутое распылительной сушке каталитически активное соединение включает $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$.

В другом предпочтительном варианте каталитически активное соединение и нанесенный активатор можно соединять до их соединения с разбавителем для суспензии или после.

В другом предпочтительном варианте раствор компонента катализатора включает каталитически активное соединение дихлорид бис-инденилциркония, дихлорид бис(н-пропилциклопентадиенил)циркония, дихлорид (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, дихлорид (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония или их смеси.

В другом предпочтительном варианте первое каталитически активное соединение соединяют с нанесенным активатором в суспензии, а второе каталитически активное соединение и активатор соединяют в растворе, и затем раствор и суспензию смешивают в потоке. В другом предпочтительном варианте один активатор представляет собой алюмоксан, а другой активатор представляет собой активатор на основе бора.

В другом предпочтительном варианте суспензия компонента катализатора включает минеральное масло, подвергнутый распылительной сушке $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$, а раствор включает дихлорид бис(н-пропилциклопентадиенил)циркония.

В одном из предпочтительных вариантов суспензия компонента катализатора включает нанесенный активатор и каталитически активное соединение, а раствор включает каталитически активное соединение, отличающееся в некоторой степени от каталитически активного соединения, присутствующего в суспензии. Например, каталитически активное вещество в суспензии может представлять собой соединение, соответствующее формулам I или II, описанным выше, а каталитически активное соединение в растворе может представлять собой вещество, описываемое формулами III, IV, V, VI или VII, или наоборот.

В некоторых предпочтительных вариантах с целью получения бимодального полимерного продукта в каталитическую композицию входит первое каталитически активное соединение, смешанное с активатором в суспензии, к которому в потоке добавляют раствор другого каталитически активного соединения, которое способно подвергаться активации под действием того же активатора. Поскольку два каталитически активных соединения вводят в линию подачи сырья независимо, в этом

случае легче регулировать содержание фракций бимодального продукта с низкой и высокой молекулярной массой (НММ и ВММ), в предположении, что каждый катализатор производит по меньшей мере одну фракцию (частиц) полимера.

5 В особенно предпочтительных вариантах с целью получения бимодального полимерного продукта каталитически активное соединение, содержащее металл 15 группы, и металлоценовое каталитически активное соединение соединяют (например, с нанесенным алюмооксидом), и активность полученной каталитической композиции регулируют в соответствии с настоящим изобретением. Обычно два каталитически 10 активных соединения объединяют в суспензии с нанесенным алюмооксидом и суспензию соединяют с балансирующим раствором одного или другого из двух каталитически активных соединений.

В других предпочтительных вариантах с целью получения бимодального полимерного продукта $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$ и дихлорид бис(н-пропилциклопентадиенил)циркония, где "Bz" означает бензил, соединяют (например, с 15 нанесенным метилалюмооксидом) с образованием бимодальной каталитической системы, и активность полученной каталитической системы регулируют в соответствии с настоящим изобретением. Обычно два каталитически активных соединения соединяют в суспензии с нанесенным алюмооксидом, и суспензию 20 соединяют с балансирующим раствором, включающим то или иное из двух каталитически активных соединений. Продукт, образовавшийся в реакторе, регулируют путем изменения количества балансирующего раствора, соединяемого с суспензией в потоке (т.е. состав смеси регулируют). В одном из предпочтительных 25 вариантов такую каталитическую комбинацию используют в дальнейшем для полимеризации олефина (олефинов), предпочтительно этилена, при температуре полимеризации от 80 до 110°C.

В некоторых предпочтительных вариантах концентрацию твердого вещества в 30 суспензии компонента катализатора поддерживают на уровне выше интервала от 0 до 90%, более предпочтительно от 1 до 50%, более предпочтительно от 5 до 40%, еще более предпочтительно от 10 до 30%, в расчете на массу суспензии. В другом предпочтительном варианте активатор присутствует на носителе в концентрации от 35 примерно 0,5 до примерно 7 ммоль/г, предпочтительно от примерно 2 до примерно 6 ммоль/г, более предпочтительно от примерно 4 до примерно 5 ммоль/г. В другом особенно предпочтительном варианте общее количество каталитически активного соединения, присутствующего на носителе, предпочтительно нанесенного активатора, 40 составляет от примерно 1 до примерно 40 мкмоль/г, предпочтительно от примерно 10 до примерно 38 мкмоль/г, более предпочтительно от 30 до 36 мкмоль/г.

В одном из предпочтительных вариантов конечное молярное отношение (то есть после соединения раствора и суспензии) металла в составе каталитически активных соединений и металла в составе активатора составляет от примерно 1000:1 до 45 примерно 0,5:1, предпочтительно от примерно 300:1 до примерно 1:1, более предпочтительно от примерно 150:1 до примерно 1:1; для боранов, боратов, алюманатов и т.д. отношение предпочтительно составляет от примерно 1:1 до примерно 10:1, а для алкилалюминиевых соединений (например, диэтилалюминийхлорида, соединенного с водой) отношение предпочтительно 50 составляет от примерно 0,5:1 до примерно 10:1. В одном из предпочтительных вариантов каталитически активное соединение, применяемое в виде суспензии, не растворимо в растворителе, используемом в растворе. Под выражением «не растворимо» понимают, что не более 5% мас. материала растворяется в растворителе

при 20°C и перемешивании в течение менее 3 минут, предпочтительно растворяется не более 1% мас., предпочтительно не более 0,1% мас., предпочтительно не более 0,01% мас. В особенно предпочтительном варианте каталитически активное соединение, используемое в составе суспензии, по меньшей мере только немного растворимо в ароматическом углеводороде. В особенно предпочтительном варианте каталитически активное соединение, используемое в суспензии, не растворимо в минеральном масле, ароматическом растворителе или алифатическом углеводороде (например, пентане или гептане).

10 Подача каталитических композиций

В одном из классов предпочтительных вариантов способа по настоящему изобретению суспензию компонента катализатора соединяют и/или ей дают прореагировать с раствором компонента катализатора с получением каталитической композиции в потоке. Полученную каталитическую композицию вводят затем в реактор полимеризации и регулируют активность каталитической композиции в соответствии с настоящим изобретением. Обычно каталитическую композицию вводят в реактор с использованием системы подачи катализатора, которая включает сосуд для суспензии компонента катализатора, сосуд для раствора компонента катализатора и устройство подачи суспензии.

Далее мы опишем предпочтительные варианты данного класса со ссылкой на фиг.1. В процессе работы изображенной на фиг.1 системы суспензию компонента катализатора (например, суспензию в минеральном масле, включающую по меньшей мере один носитель и по меньшей мере один активатор, предпочтительно по меньшей мере один нанесенный активатор, и необязательно по меньшей мере одно каталитически активное соединение) помещают в сосуд А. В особенно предпочтительном варианте сосуд А находится в перемешиваемой емкости для хранения, сконструированной так, чтобы поддерживать однородную концентрацию твердых веществ. Раствор компонента катализатора готовят смешиванием растворителя и по меньшей мере одного каталитически активного соединения и/или активатора, и раствор помещают в сосуд С. Затем суспензию компонента катализатора соединяют в потоке с раствором компонента катализатора с получением конечной каталитической композиции. К суспензии и/или раствору в потоке или в сосудах А или С можно добавлять зародышеобразующий агент, например оксид кремния, оксид алюминия, пирогенный оксид кремния или любой другой порошкообразный материал (В). Аналогично в потоке можно прибавлять дополнительные активаторы или каталитически активные соединения. Суспензию и раствор компонента катализатора предпочтительно смешивают в потоке в некоторой точке Е в течение определенного периода времени. Например, раствор и суспензию можно смешивать с использованием статического смесителя или перемешивающего сосуда. Смешивание суспензии и раствора компонентов катализатора должно быть достаточно продолжительным, чтобы дать возможность каталитически активному соединению, содержащемуся в растворе, диспергироваться в суспензии каталитически активного компонента так, чтобы каталитически активный компонент, который изначально находился в растворе, смог мигрировать к нанесенному активатору, который изначально находился в суспензии. Таким образом полученная смесь становится однородной дисперсией каталитически активных соединений на нанесенном активаторе, с образованием каталитической композиции.

Продолжительность контакта суспензии и раствора обычно составляет до примерно 120 минут, предпочтительно от примерно 1 до примерно 60 минут, и более

предпочтительно от примерно 3 или 4 минут до примерно 40 минут.

В другом предпочтительном варианте по меньшей мере одно алкилалюминиевое соединение, этоксилированное алкилалюминиевое соединение, алюмоксан, один антистатический агент и боратный активатор (например, C₁-C₁₅алкилалюминий, например, триизобутилалюминий, триметилалюминий или подобные; C₁-C₁₅этоксилированный алкилалюминий или метилалюмоксан, этилалюмоксан, изобутилалюмоксан и/или модифицированный алюмоксан) добавляют к смеси суспензии катализатора и раствору катализатора в потоке. Поток (на фиг.1 он обозначен буквой F) алкила (алкилов), антистатических агентов, боратного активатора (активаторов) и/или алюмоксана (алюмоксанов) можно прибавлять напрямую к смеси раствора и суспензии, или их можно добавлять в поток (G на фиг.1) по меньшей мере одного индуцированного конденсирующего агента (ИКА). Поток G может представлять собой или включать изопентан, гексан, гептан и/или октан или другой алкан, или другой ИКА (изопентан и/или гексан являются предпочтительными в некоторых применениях). Предпочтительно дополнительные алкилы, антистатические агенты, боратные активаторы и/или алюмоксаны присутствуют в количествах до примерно 500 част./млн, более предпочтительно от примерно 1 до примерно 300 част./млн, более предпочтительно от 10 до примерно 300 част./млн, более предпочтительно от примерно 10 до примерно 100 част./млн. Поток ИКА (G) обычно добавляют к смеси суспензии и раствора катализатора со скоростью примерно от 0,5 до примерно 60 фунтов в час (27 кг/ч). Скорость подачи ИКА предпочтительно регулируют в соответствии с настоящим изобретением. ИКА (и необязательно с добавлением также каких либо антистатических агентов) можно в качестве альтернативы добавлять непосредственно в реактор или линию рециркуляции, без контактирования с катализатором до подачи в реактор.

К смеси суспензии и раствора катализатора можно также добавлять в процессе работы поток газа носителя H (например, азота, аргона, этана или пропана, или другого газа). Обычно газ-носитель добавляют со скоростью от примерно 1 до примерно 100 фунт/ч (от 0,4 до 45 кг/ч), предпочтительно от примерно 1 до примерно 50 фунт/ч (от 0,4 до 23 кг/ч), более предпочтительно от примерно 1 до примерно 25 фунт/ч (от 0,4 до 11 кг/ч).

Необязательно в комбинацию раствора и суспензии катализатора, которая движется сверху вниз, вводят поток жидкого носителя. Смесь раствора, суспензии и потока жидкого носителя может проходить через необязательно присутствующий смеситель или отсек трубопровода с целью смешивания до контактирования с газообразным потоком носителя.

Необязательно поток (J на фиг.1) гексена (или другого альфа-олефина или диолефина) добавляют в потоке к смеси суспензии и раствора катализатора.

Смесь суспензии/раствора катализатора (с каждым другим веществом, добавляемым в эту смесь) предпочтительно пропускают через трубу для впрыскивания (O) в реактор Q. В некоторых предпочтительных вариантах труба для впрыскивания O осуществляет превращение смеси суспензии/раствора в аэрозоль. В некоторых особенно предпочтительных вариантах труба для впрыскивания O имеет диаметр от примерно 1/16 до примерно 1/2 дюйма (от 0,16 до 1,27 см), предпочтительно от примерно 3/16 до примерно 3/8 дюйма (от 0,5 до 0,9 см), более предпочтительно от примерно 1/4 до примерно 3/8 дюйма (от 0,6 до 1,9 см).

В некоторых способах реализации изобретения рециркулирующий газ и мономерный газ (например, газообразный этилен) вводят в реактор Q через опорную

трубу S. По меньшей мере один зародышеобразующий агент К (например, пирогенный оксид кремния) можно добавлять непосредственно в реактор Q.

В некоторых способах реализации изобретения реактор Q представляет собой газофазный реактор с псевдооживленным слоем, и применяют нагнетатель для создания обедненной частицами зоны в реакторе Q (например, как описано в патенте US 5693727) в процессе полимеризации. Нагнетатель может содержать одну, две или более форсунок для впрыска.

В некоторых способах реализации изобретения, в которых реактор Q является газофазным, и в реакторе применяют металлоценовый или другой подобный катализатор, по меньшей мере один из компонентов - кислород и фторбензол - добавляют в реактор непосредственно или в рециркулирующий газ, с целью воздействия на скорость полимеризации. Так, если металлоценовый катализатор (который чувствителен к действию кислорода или фторбензола) применяют в комбинации с другим катализатором (который не чувствителен к кислороду) в газофазном реакторе, кислород можно применять для модификации скорости полимеризации с участием металлоцена относительно скорости полимеризации с участием другого катализатора. Примером такой комбинации катализаторов служит дихлорид бис(н-пропилциклопентаденил)циркония и $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$, где Me представляет собой метил, или дихлорид бис(инденил)циркония и $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$, где Me представляет собой метил. Например, если концентрация кислорода в потоке азота меняется от 0,1 до 0,5 част./млн, значительно меньшее количество полимера будет образовываться с участием бисинденил ZrCl_2 , а относительное количество полимера, получаемого с участием $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHNfBz}_2$, увеличится. В WO/09328 описано добавление воды и/или диоксида углерода в реакторы газофазной полимеризации.

В других способах реализации системы, показанной на фиг.1, суспензию, содержащую минеральное масло, по меньшей мере одно каталитически активное соединение, носитель и активатор, смешивают в и/или вводят из сосуда А. Раствор компонента катализатора, включающий растворитель, например толуол, гексан, минеральное масло или тетрагидрофуран, и каталитически активное соединение и/или активатор смешивают в и/или вводят из сосуда С. Зародышеобразующий агент (В) и (К), например, пирогенный оксид кремния, можно добавлять в поток в одном или более положений, и он может быть влажным или сухим. Суспензию или раствор соединяют и обычно смешивают в положении Е. Необязательные легкие алкилы (F), например триизобутилалюминий, алюмоксан, модифицированный алюмоксан и/или триметилалюминий, можно добавлять в потоке непосредственно к комбинации или через точку подачи ИКА G (ИКА может представлять собой изопентан). Азот Н и/или олефин (например, гексен) J можно также добавлять в поток. Комбинацию затем впрыскивают через трубу для впрыскивания О (например, имеющую диаметр 1/8 дюйма или 0,3 см) в газофазный реактор Q. Труба для впрыска О может быть зафиксирована в опорной трубе S большего диаметра (ее диаметр может составлять 1 дюйм, или 2,54 см). Кислород можно добавлять непосредственно в реактор Q или в рециркулирующий поток газа Р с целью изменения активности одного или более катализаторов. Поток газа R (например, поток мономера, рециркулирующего газа и/или алкана) поступает в реактор Q по опорной трубе S.

В одном из способов реализации изобретения образование шариков катализатора и/или общее засорение форсунки снижают следующим образом: сначала подают поток G изопентанового носителя в комбинацию раствора и суспензии, так что

комбинация раствора, суспензии и изопентана после этого течет вертикально в реактор под действием продувки азотом Н с целью диспергирования смеси изопентан/суспензия, поступающей в реактор.

5 Обычно труба для впрыскивания катализатора О проходит в реактор Q через уплотнение шевронного типа и углубляется в псевдооживленный слой на расстояние от примерно 0,1 дюйма до 10 футов (от 0,25 см до 3,1 м), предпочтительно от примерно 1 дюйма до 6 футов (от 2,5 см до 1,8 м), и более предпочтительно от примерно 2 дюймов до 5 футов (от 5 см до 1,5 м). Обычно глубина погружения зависит от диаметра реактора и составляет обычно от примерно 1/20 до 1/2 диаметра реактора, предпочтительно от примерно 1/10 до 1/2 и более предпочтительно от примерно 1/5 до 1/3 диаметра реактора. Конец трубы может быть срезан перпендикулярно к оси с целью создания конуса форсунки или пункта, в котором угол меняется от 0 до 90 15 градусов, предпочтительно от примерно 10 до 80 градусов. Край отверстия можно выводить с помощью острого лезвия ножа. Трубу можно располагать так, чтобы снизить адгезию смолы, или покрыть снижающим засорение или антистатическим веществом. Трубу можно также срезать диагонально под углом от примерно 0 до 80 20 градусов к осевой линии трубы, предпочтительно от примерно 0 до 60 градусов. Отверстие трубы может совпадать по размеру с диаметром трубы, или расширяться, или сужаться с образованием форсунки, при достаточном снижении давления и геометрией, подходящей для осуществления дисперсного распыления раствора, суспензии или порошка в реакторе, предпочтительно в толще псевдооживленного слоя.

25 Трубу для впрыскивания О необязательно поддерживают внутри структуры, расположенной внутри псевдооживленного слоя, с целью обеспечения структурной целостности. Эта опорная труба обычно представляет собой трубу с прочными стенками, имеющую внутренний диаметр от примерно 1/4 до примерно 5 дюймов (от 0,64 до 12,7 см), предпочтительно от примерно 1/2 до примерно 3 дюймов (от 1,3 до 7,6 см), и более предпочтительно от примерно 3/4 до примерно 2 дюймов (от 1,9 до 5 см). Опорная труба предпочтительно проходит через стенку реактора на длину, примерно соответствующую длине трубы для впрыскивания, в результате труба для впрыскивания может заканчиваться непосредственно у конца опорной трубы, или 35 простирается дальше на расстояние до примерно 10 дюймов (25,4 см). Предпочтительно труба для впрыскивания простирается на расстояние от примерно 0,5 до 5 дюймов (от 1,8 до 12,7 см) дальше окончания опорной трубы, и более предпочтительно от примерно 1 до 3 дюймов (от 2,5 до 7,6 см). Окончание опорной трубы в реакторе может быть срезанным плоско и перпендикулярно оси 40 трубы, или предпочтительно может заостряться под углом, меняющимся от 10 до 80 градусов. Окончание опорной трубы может быть отполировано или покрыто антистатическим или предотвращающим засорение материалом.

45 Продувочный поток R текучей среды (например, свежего мономера, этилена, гексана, изопентана, рециркулирующего газа или другого газа) предпочтительно вводят по находящейся вне реактора направленной вниз опорной трубе S с целью облегчения диспергирования каталитической композиции, что способствует получению гранулированных частиц полимера хорошей морфологии при сниженной агломерации и средним размером частиц (СРЧ), составляющим от примерно 0,005 до 0,10 дюймов (от 0,01 до 0,3 см). Продувочный поток текучей среды помогает свести к минимуму засорение окончания трубы для впрыскивания катализатора и опорных 50 труб. Текучая среда, которую вводят по опорной трубе, может включать водород;

олефины или диолефины, включая, но не ограничиваясь ими, C₂-C₄₀альфа-олефины и C₂-C₄₀диолефины, этилен, пропилен, бутен, гексен, октен, норборнен, пентен, гексадиен, пентадиен, изобутилен, октадиен, циклопентадиен, сомономер, используемый в реакции полимеризации, водород; алканы, например C₁-C₄₀алканы, включая, но не ограничиваясь ими, изопентан, гексан, этан, пропан, бутан и подобные; минеральное масло, рециркулирующий газ, содержащий или не содержащий конденсированные жидкости; или любую комбинацию перечисленного. Предпочтительно поток, подаваемый через опорную трубу, представляет собой свежий этилен или пропилен, который может быть нагретым. Кроме того, в поток можно включить алкан, например изопентан или гексан, при содержании, меняющемся от примерно 0,001 до примерно 50% мас. от потока. Алкан можно диспергировать в потоке и он может существовать в виде дисперсных капелек жидкости, или его можно испарять на выходе из опорной трубы. Присутствие жидкости может приводить к снижению засорения выхода трубы.

Скорость потока текучей среды в опорной трубе составляет от примерно 5 до 10000 фунтов в час и некоторым образом зависит от размера реактора. Линейная скорость жидкости в опорной трубе составляет от примерно 10 до 500 футов в секунду (от 11 до 549 км/ч), предпочтительно от примерно 20 до 300 футов в секунду (от 22 до 329 км/ч), и более предпочтительно от примерно 30 до 200 футов в секунду (от 33 до 219 км/ч).

В качестве альтернативы выпускное отверстие опорной трубы может быть сконструировано в виде форсунки, формирующей реактивную струю или дисперсию газа с целью облегчения распределения каталитической композиции. В одном из предпочтительных вариантов внутренний диаметр опорной трубы постепенно снижается по направлению к выпускному отверстию на величину от 3 до 80%, предпочтительно от примерно 5 до 50% в виде конуса, таким образом образуется форсунка, которая обеспечивает ускорение или диспергирование потока текучей среды. Конструирование внутреннего конического окончания опорной трубы не воздействует на способ введения трубы для впрыскивания в реактор.

В некоторых способах реализации системы, показанной на фиг.1, время контакта суспензии и раствора катализатора меняется с целью регулирования образования каталитически активного комплекса.

В некоторых способах реализации изобретения температура контакта суспензии и раствора составляет от 0 до примерно 80°C, предпочтительно от примерно 0 до примерно 60°C, более предпочтительно от примерно 10 до примерно 50°C, и наиболее предпочтительно от примерно 20 до примерно 40°C.

В некоторых способах реализации изобретения нанесенную каталитическую систему вводят в реактор в присутствии минерального масла или модификатора поверхности, или комбинации перечисленного (например, как описано в публикации РСТ WO 96/11960 и USSN 09/113 261, поданной 10 июля 1998 г.). В других способах реализации суспензию или модификатор поверхности Т, который может представлять собой стеарат алюминия в минеральном масле, подают в реактор Q совместно с комбинацией суспензии и раствора. В других вариантах модификатор поверхности, который может представлять собой стеарат алюминия, добавляют в сосуд для суспензии А.

В других способах реализации один или все катализаторы соединяют со стеаратом металла (предпочтительно применяют стеарат алюминия, более предпочтительно дистеарат алюминия) или с антистатическим агентом в количестве до 6% мас., в

расчете на массу катализатора, любого носителя и стеарата или антистатического агента, предпочтительно в количестве от 2 до 3% мас. В некоторых способах реализации раствор или суспензию стеарата металла или антистатического агента подают в реактор. Стеарат или антистатический агент можно соединять с суспензией в 5 сосуде А или с раствором в сосуде С, или их можно подавать совместно (R) с комбинацией суспензии и раствора. В особенно предпочтительном способе реализации каталитически активные соединения и/или активаторы соединяют с антистатиком в количестве от примерно 0,5 до примерно 4% мас., например, с метоксилированным амином, например, Kemamine AS-990 типа Witco, который поставляет фирма ICI 10 Specialties, Блумингтон, Делавэр.

В других способах реализации каталитическую систему или ее компоненты соединяют с бензилом, ксилитом, Irganox™ 565, сорбитом или подобными веществами и затем подают в реактор. Эти агенты можно соединять с каталитически активными 15 соединениями и/или активаторами, или их можно подавать в реактор в виде раствора, содержащего или не содержащего каталитическую систему или ее компоненты. Или эти агенты можно соединять с суспензией в сосуде А или с раствором в сосуде С, или их можно совместно подавать (R) в комбинации с суспензией и раствором.

В других предпочтительных вариантах дополнительные растворы и суспензии можно подавать в реактор во время полимеризации. Например, в одном из 20 предпочтительных вариантов суспензию компонента катализатора соединяют с двумя или более растворами катализатора, включающих такие же или другие каталитически активные соединения и/или активаторы. Или раствор катализатора можно соединять с 25 двумя или более суспензиями компонентов катализатора, каждая из которых содержит одинаковые или различные носители, и одинаковые или различные каталитически активные соединения и/или активаторы. Аналогично, в другом предпочтительном варианте применяют две или более суспензий компонентов катализатора, 30 соединенных с двумя или более растворами катализатора, предпочтительно в потоке, причем каждая суспензия включает одинаковые или различные носители и может включать одинаковые или различные каталитически активные соединения и/или активаторы, и растворы включают одинаковые или различные каталитически активные соединения и/или активаторы. Например, суспензия может содержать 35 нанесенный активатор и два различных каталитически активных соединения, и ее соединяют в потоке независимо с каждым из двух растворов, каждый из которых содержит один из катализаторов, содержащихся в суспензии.

Процесс полимеризации

40 Регулирование активности каталитической композиции в соответствии с настоящим изобретением можно осуществлять во время любой из разнообразных реакций газофазной полимеризации, протекающих при любом сочетании из широкого набора температур и давлений. Особенно предпочтительными являются предпочтительные варианты, в которых активность каталитической композиции регулируют в процессе 45 газофазной полимеризации, в которой образуется бимодальный полиэтиленовый (или другой бимодальный полиэтиленовый) продукт.

В некоторых предпочтительных вариантах в процессе газофазной полимеризации происходит полимеризация одного или более олефиновых мономеров, содержащих 50 от 2 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода, и более предпочтительно от 2 до 8 атомов углерода (например, полимеризация двух или более олефиновых мономеров этилена, пропилена, бутена-1, пентена-1, 4-метилпентена-1, гексена-1, октена-1 и децена-1).

Другие мономеры, подходящие в некоторых предпочтительных вариантах процесса полимеризации по настоящему изобретению, включают ненасыщенные по этиленовой связи мономеры, диолефины, содержащие от 4 до 18 атомов углерода, сопряженные или несопряженные диены, полиены, виниловые мономеры и циклические олефины. Не ограничивающие объем настоящего изобретения мономеры, подходящие для применения в настоящем изобретении, могут включать норборнен, норборнадиен, изобутилен, изопрен, винилбензоциклобутан, стиролы, алкилзамещенные стиролы, этилиденнорборнен, дициклопентадиен и циклопентен.

В особенно предпочтительном варианте производят сополимер этилена, причем совместно с этиленом полимеризации в газофазном процессе подвергается сомономер, содержащий по меньшей мере один альфа-олефин, содержащий от 3 до 15 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода, и наиболее предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода.

В другом предпочтительном варианте этилен или пропилен подвергают полимеризации совместно с по меньшей мере двумя различными сомономерами, необязательно один из которых может представлять собой диен, с образованием тримера.

В некоторых предпочтительных вариантах молярное отношение сомономера к этилену, C_x/C_2 , где C_x представляет собой количество сомономера, а C_2 представляет собой количество этилена, составляет от примерно 0,0005 до 0,200 (и более предпочтительно от примерно 0,002 до 0,008, за исключением тех случаев, когда продукт предназначен для литья с раздувом). Если в качестве сомономера применяют бутен, предпочтительное молярное отношение сомономера к этилену обычно выше (например, типичная величина соотношения составляет 0,02).

В одном из классов предпочтительных вариантов способ полимеризации по данному изобретению представляет собой газофазный процесс полимеризации пропилена отдельно или с одним или более другими мономерами, включая этилен и/или другие олефины, содержащие от 4 до 12 атомов углерода. Полимеры полипропилена можно получать с использованием конкретных мостиковых металлоценовых катализаторов, как описано в патентах US 5296434 и 5278264.

Давление в реакторе в газофазном процессе может составлять от примерно 100 фунт/кв.дюйм (690 кПа) до примерно 600 фунт/кв.дюйм (4138 кПа), предпочтительно от примерно 200 фунт/кв.дюйм (1379 кПа) до примерно 400 фунт/кв.дюйм (2759 кПа), более предпочтительно в интервале от примерно 250 фунт/кв.дюйм (1724 кПа) до примерно 350 фунт/кв.дюйм (2414 кПа).

Температура в реакторе в газофазном процессе может меняться от примерно 30 до примерно 120°C, предпочтительно от примерно 60 до примерно 115°C, более предпочтительно в интервале от примерно 70 до 110°C, и наиболее предпочтительно в интервале от примерно 70 до примерно 95°C.

Другие предпочтительные варианты способов газофазной полимеризации, регулируемой в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой последовательные или многостадийные процессы полимеризации, или газофазные процессы типа, описанного в патентах US 5627242, 5665818 и 5677375, а также европейских патентных публикациях EP-A-0794200, EP-B1-0649992, EP-A-0802202 и EP-B-634421.

В особенно предпочтительных вариантах в реакции полимеризации, которую регулируют в соответствии с настоящим изобретением, образуется бимодальный полимер со скоростью, составляющей от примерно 500 фунтов полимера в час (227

кг/ч) до примерно 200000 фунт/ч (90900 кг/ч), и предпочтительно не менее чем примерно 65000 фунт/ч.

В одном из классов предпочтительных вариантов газофазный процесс осуществляют в присутствии металлоценовой каталитической системы и в отсутствие или при практическом отсутствии любых терминаторов роста цепи, например триэтилалюминия, триметилалюминия, триизобутилалюминия и три-*n*-гексилалюминия, а также хлорида диэтилалюминия, дибутилцинк и подобных. Такой способ описан в публикации WO 96/08520 и патентах US 5712352 и 5763543.

В некоторых предпочтительных вариантах олефин (олефины), предпочтительно C₂-C₃₀олефин (олефины) или альфа-олефин (олефины), предпочтительно этилен или пропилен, или комбинации перечисленного подвергают предварительной полимеризации в присутствии металлоценовых каталитических систем, активность которых регулируют в соответствии с настоящим изобретением. Предварительную полимеризацию можно осуществлять в периодическом или непрерывном режиме, она может протекать с участием любого олефинового мономера или комбинации и/или в присутствии любого регулирующего молекулярную массу агента, например водорода.

Полимерные продукты

Полимеры, производимые в способе по настоящему изобретению, можно применять в широком наборе продуктов и конечных применений. Полимеры, полученные в способе по настоящему изобретению, включают линейный полиэтилен низкой плотности, эластомеры, пластомеры, полиэтилены высокой плотности, полиэтилены средней плотности, полиэтилены низкой плотности, полимодальные или бимодальные полиэтилены с высокой молекулярной массой, полипропилен и сополимеры полипропилена.

Полимеры, обычно полимеры на основе этилена, имеют плотность в интервале от 0,86 до 0,97 г/см³, в зависимости от желаемого применения. Для некоторых применений предпочтительна плотность, которая составляет от 0,88 до 0,920 г/см³, в то время как для других применений, например в качестве труб, пленок и литья с раздувом, предпочтительна плотность, составляющая от 0,930 до 0,965 г/см³. Для полимеров низкой плотности, например, используемых для получения пленок, предпочтительна плотность от 0,910 до 0,940 г/см³. Плотность измеряют в соответствии со стандартом ASTM-D-1238.

Полимеры, полученные в способе по настоящему изобретению, обычно имеют распределение молекулярной массы (индекс полидисперсности M_w/M_n , определение данной величины приведено выше) в интервале от примерно 1,5 до примерно 70. В некоторых предпочтительных вариантах получаемый полимер имеет узкое M_w/M_n , составляющее от примерно 1,5 до 15. В других предпочтительных вариантах получаемый полимер имеет M_w/M_n , составляющее от примерно 30 до 50. Полимеры, получаемые в соответствии с настоящим изобретением, могут иметь узкое или широкое распределение состава, измеренное на основании хорошо известной величины Индекса ширины распределения состава (ИШРС).

Полимеры, производимые в соответствии с типичными предпочтительными вариантами настоящего изобретения, имеют бимодальное распределение молекулярной массы. В одном из предпочтительных вариантов получают бимодальный полимер, имеющий следующие характеристики: плотность от 0,93 до 0,96 г/см³, индекс текучести расплава MI (I_2) от 0,03 до 0,10 г/10 мин, индекс текучести (I_{21}) от 4 до 12 г/10 мин, отношение индекса текучести («MFR», которое

равно I_{21}/I_2) от 80 до 180, общее M_w от 200000 до 400000, общее M_n от 5000 до 10000, и общее M_w/M_n от 20 до 50. Предпочтительно полимер содержит фракцию низкой молекулярной массы (средняя молекулярная масса которой составляет от примерно 500 до примерно 50000), плотность которой составляет от 0,935 до 0,975 г/см³, и фракцию высокой молекулярной массы (средняя молекулярная масса которой составляет от примерно 50000 до примерно 8000000), плотность которой составляет от 0,910 до 0,950 г/см³. Такой предпочтительный бимодальный полимер особенно подходит для применения в виде пленок и труб, конкретно труб РЕ-100.

Предпочтительно полимер обладает приведенными ниже показателями распределения молекулярной массы (РММ). РММ, полученное методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ), можно подвергнуть деконволюции с использованием программы бимодальной аппроксимации. Предпочтительное распределение полимера по фракциям, то есть отношение количества полимера высокой молекулярной массы (ВММ), % мас., к количеству полимера низкой молекулярной массы (НММ), % мас., составляет от 20-80 до 80-20, более предпочтительно от 30-70 до 70-30, еще более предпочтительно от 40-60 до 60-40. Более высокое содержание фракции ВММ по сравнению с фракцией НММ (в % мас.) предпочтительно. Кривую ЭХ дополнительно можно проанализировать с получением процентного содержания полимера (в % мас.), молекулярная масса которого превышает 1000000 ($M > 1M$), и полимера, молекулярная масса которого больше 100000 ($M > 100T$). Массовое отношение определяется простым делением ($M > 1M$) на ($M > 100T$). Величина 100000 использована как приблизительная средняя величина при делении общего РММ на участки, соответствующие высокой и низкой молекулярной массе. Данное отношение представляет собой простой, но чувствительный способ указания относительного количества молекул с очень большой молекулярной массой на участке ВММ общего РММ. Особенно предпочтительный вариант полимера имеет предпочтительный интервал отношения массового процента (ОМП) выше 10, но ниже 30, предпочтительно выше 15, однако менее 25. Стабильность раздутого пузыря при экструзии пленки зависит от ОМП. Каталитическая система, которую можно применять в некоторых реакциях для получения таких полимеров, включает [(2,4,6- $Me_3C_6H_2$) NCH_2CH_2]₂ $NHfBz_2$ или [(2,4,6- $Me_3C_6H_2$) NCH_2CH_2]₂ $NHZrBz_2$ в комбинации с дихлоридом бис(инденил)циркония, дихлоридом (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония или дихлоридом (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, и нанесенным метилалюмоксаном.

На фиг.2 представлена кривая распределения молекулярных масс, характерная для бимодального полимера, описанного в предыдущем абзаце. На фиг.2 ясно видны два отдельных пика, один соответствует фракции ВММ, а другой фракции НММ полимера (каждый пик соответствует одной из двух подвергнутых деконволюции кривых, также показанных на фиг.2). В приведенной ниже таблице показаны параметры полимера, кривая распределения молекулярных масс которого приведена на фиг.2.

	НММ	ВММ	Всего
M_n :	3231	91514	8076
M_w :	12307	505322	291217
M_w/M_n :	3,81	5,52	36,06
Содержание, % мас.:	43,57%	56,43%	

Бимодальный полимер, охарактеризованный на фиг.2, как ожидалось, проявит

превосходную устойчивость при раздуве и хорошие характеристики в виде
экструзионных пленок, при превосходных характеристиках в отношении вытяжки; он
будет пригодным для получения пленок низкой толщины, как, например, 0,35 мил,
при превосходной ударной прочности на прокалывание (подходящей для применения
5 в изготовлении сумок для продуктов).

В другом предпочтительном варианте бимодальный полимер, полученный в
соответствии с настоящим изобретением, имеет следующие характеристики: плотность
от 0,93 до 0,97 г/см³, индекс текучести расплава MI (I₂) от 0,02 до 0,5 г/10 мин, индекс
10 текучести (ИТ, или I_{2,1}) от 10 до 40 г/10 мин, отношение индекса текучести («MFR»,
I_{2,1}/I₂) от 50 до 300, M_w от 100000 до 500000, M_n от 8000 до 20000, и M_w/M_n от 10 до 40.
Такой полимер особенно подходит для литья с раздувом, и следует ожидать, что он
проявит превосходные свойства в отношении устойчивости к растрескиванию под
действием внешней среды (метод Bent Strip), значительно превышающие свойства
15 мономодального полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), и будет пригодным для
получения способом литья с раздувом бутылок, с которых легко удалить заусенцы, и
которые имеют непрозрачный верхний слой (часто это предпочтительно по
сравнению с полупрозрачным верхним слоем, который получается в изделиях из
20 мономодального ПЭВП).

В других предпочтительных вариантах способа полимеризации по настоящему
изобретению образуются полимеры на основе пропилена. Эти полимеры включают
атактический, изотактический, геми-изотактический и синдиотактический
25 полипропилен или их смеси, полученные при использовании двух или более различных
катализаторов в соответствии с настоящим изобретением. Другие полимеры
пропилена включают блочные или ударные сополимеры пропилена. Пропиленовые
полимеры этого типа хорошо известны в данной области техники.

Полимеры, получаемые в соответствии с некоторыми предпочтительными
30 вариантами настоящего изобретения, могут быть смешанными, и/или совместно
экструдированными с другими полимерами. Не ограничивающие объем настоящего
изобретения примеры других полимеров включают линейные полиэтилены низкой
плотности, получаемые с применением обычных катализаторов Циглера-Натты и/или
металлоценовых катализаторов, эластомеры, пластомеры, полиэтилен высокого
35 давления низкой плотности, полиэтилены высокой плотности, полипропилены и
подобные.

Полимеры, полученные в соответствии с некоторыми предпочтительными
вариантами настоящего изобретения, и их смеси подходят для таких операций
40 формования, как экструзия и со-экструзия пленки, листа и волокна, а также литье с
раздувом, литье под давлением и роторное формование. Пленки включают
полученные экструзией с раздувом, отлитые из раствора, полученные со-экструзией
или ламинированием и подходящие для применения в качестве термоусадочной
пленки, липкой пленки, растягивающейся пленки, герметизирующих пленок,
45 ориентированных пленок, упаковок для продуктов, сумок для переноски тяжестей,
упаковочных пакетов для магазинов, упаковки для выпечки и замороженной пищи,
медицинской упаковки, промышленной футеровки, мембран и т.д. в применениях,
связанных и не связанных с контактом с пищевыми продуктами. Волокна включают
50 формованные из расплава, формованные из раствора и раздутые из расплава и
предназначены для применения в тканой или нетканой форме для получения
фильтров, материалов для памперсов, медицинских тканей, геотекстиля и т.д.
Экструдированные изделия включают медицинские трубки, покрытия для проволоки и

кабели, трубы, геомембраны и облицовку водоемов. Литые изделия включают однослойные и многослойные конструкции в виде бутылок, емкостей, больших изделий с отверстиями, жестких контейнеров для пищи, игрушек и т.д.

В некоторых предпочтительных вариантах способом по настоящему изобретению получают бимодальный полимер, подходящий для формования в виде труб способами, известными в данной области техники. Для применения в качестве труб полимеры могут иметь индекс текучести (I_{21}) от примерно 2 до примерно 10 дг/мин, и предпочтительно от примерно 2 до примерно 8 дг/мин. В некоторых предпочтительных вариантах труба удовлетворяет стандартам ISO. В некоторых предпочтительных вариантах настоящее изобретение применяют для получения полиэтиленовой трубы, для которой при диаметре 110 мм предсказанная S-4 T_c составляет менее -5°C, предпочтительно менее -15°C, и более предпочтительно менее -40°C (ISO DIS 13477/ASTM F1589).

Полиолефины, полученные в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами настоящего изобретения, можно использовать для получения пленок, литевых изделий (включая трубы), листов, покрытий для проволоки и кабеля и подобных изделий. Пленки можно формовать с применением любых известных в данной области техники методик, включая экструзию, со-экструзию, ламинирование, раздув и литье. Пленки можно получать способом пропускания через щелевую головку экструдера или способом получения рукавной пленки, после которого можно производить ориентацию в соосном направлении или в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости пленки в одинаковой или различных степенях. Ориентация может производиться в одинаковой степени в обоих направлениях или может осуществляться в различной степени. Особенно предпочтительные способы формования полимеров в пленки включают экструзию или со-экструзию на линии производства пленки раздувом или литьем.

Не желая ограничиваться любой конкретной теорией, полагают, что бимодальные полимеры, полученные в соответствии с типичными предпочтительными вариантами изобретения, обладают уникальным преимуществом, которое состоит в том, что фракции полимера ВММ и НММ в продукте настолько тщательно смешаны, что в полимерных частицах, выходящих из реактора, наблюдается равномерное распределение двух полимеров.

Обычно бимодальный полимер, полученный в соответствии с настоящим изобретением, обладает желаемым качеством, которое состоит в том, что индекс полидисперсности M_w/M_n различных фракций не изменяется в значительной степени.

В особенно предпочтительных вариантах бимодальный полимер, полученный в соответствии с настоящим изобретением, включает 10-90% мас. полимера низкомолекулярной массы (50000 или менее, предпочтительно 40000 или менее), предпочтительно от 20 до 80% мас., более предпочтительно от 40 до 60% мас., в расчете на массу полимера.

В некоторых предпочтительных вариантах полученный бимодальный полиолефин содержит по меньшей мере две разновидности с разной молекулярной массой, присутствующие в количестве более 20% мас., в расчете на массу полимера.

Чтобы обеспечить лучшее понимание настоящего изобретения, ниже приведены примеры.

Примеры

Следует понимать, что хотя изобретение описано в сочетании с конкретными предпочтительными вариантами, приведенное выше описание направлено на

иллюстрацию, а не на ограничение сферы действия настоящего изобретения. Другие аспекты, преимущества и модификации будут очевидны лицам, квалифицированным в данной области техники, которые имеют отношение к настоящему изобретению.

5 Следовательно, приведенные далее примеры предназначены для того, чтобы предоставить лицам, квалифицированным в данной области техники, полное описание того, как получать и применять соединения по настоящему изобретению, и не направлены на ограничение сферы, которую авторы считают охватываемой настоящим изобретением.

10 Испытания в процессе реакции полимеризации, в которой получали бимодальный полиэтилен в реакторе с псевдооживленным слоем (реактор работал в не конденсированном режиме) с применением каталитической системы, содержащей каталитически активное соединение, включающее элемент 15 группы и металл (с
15 целью катализа полимеризации фракции ВММ продукта), металлоценовый компонент катализатора (с целью катализа полимеризации фракции НММ продукта) и балансирующий раствор, показали авторам, что увеличение концентрации изопентана в реакторе (при сохранении других реакционных параметров по меньшей мере практически постоянными) практически немедленно приводит к снижению
20 потребления водорода по отношению к потреблению этиленового сырья. Это показывает, что увеличение концентрации изопентана приводит к повышению активности каталитически активного соединения, содержащего элемент 15 группы и металл, относительно активности металлоценового каталитически активного соединения. Компонент бимодальной каталитической системы, предназначенный для
25 катализа полимеризации фракции ВММ продукта, представлял собой цирконийсодержащее соединение, определенное выше как «Соединение 1» (его также называют бисариламидодибензил циркония). В некоторых испытаниях металлоценовый каталитически активный компонент бимодальной каталитической
30 системы (предназначенный для катализа полимеризации фракции НММ продукта) включает лиганды, связанные с дихлоридом циркония (например, дихлорид (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, или дихлорид (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, или дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)циркония); в других испытаниях он включал лиганды,
35 связанные с диметилцирконием (например, диметил(тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)цирконием, или диметил(пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)цирконием). Балансирующий раствор бимодальной каталитической системы включал некоторые компоненты металлоценового
40 катализатора.

Испытания были проведены с каталитической композицией указанного типа в реакторе полимеризации с псевдооживленным слоем, действующем при начальной
концентрации изопентана, составляющей примерно 5%, общем давлении, составляющем примерно 270 фунт/кв.дюйм (отн.), парциальном давлении этилена 220
45 фунт/кв.дюйм (отн.), и отношении концентраций водорода и этилена, составляющем 0,0035. В реакторе получали бимодальный полиэтилен, имеющий отношение текучести расплава (MFR), составляющее примерно 160, средний индекс текучести 8,3 и плотность 0,948 г/см³.

50 Некоторые результаты испытаний, описанных в предыдущем абзаце, приведены на фиг.3. На фиг.3 показано, что когда концентрация изопентана в реакторе (кривая А) увеличивалась от 5,2% (в момент времени Т) до 11,6%, соотношение подачи водорода к подаче этилена (отношение количества водорода к этилену, подаваемому в реактор,

на фиг.3 изображено как кривая С) постепенно снижалось со временем. На фиг.3 кривая В представляет содержание конденсированной жидкости в рециркулирующем газе (в массовых процентах) на нижнем выходе из реактора. На фиг.3 показано, что изменения в показателях реакции (которые начались в момент Т, как показано на кривой С) коррелируют скорее с изменениями в концентрации изопентана, а не с изменениями в содержании конденсированной жидкости (% мас.) в рециркулирующем газе.

Из фиг.3 ясно, что в процессе работы реактора в неконденсированном режиме увеличение концентрации изопентана в реакторе от 5,2 до 11,6% приводит к увеличению активности компонента (компонент катализатора, содержащий элемент 15 группы и металл) бимодальной каталитической композиции, которая является катализатором полимеризации фракции ВММ бимодального полимерного продукта по отношению к активности металлоценового компонента катализатора бимодальной каталитической композиции. Увеличение концентрации изопентана в реакторе также приводит к повышению требований к регулированию и небольшому снижению отношения текучести расплава продукта ($"MFR"=I_{21}/I_5$, где I_{21} и I_5 представляют собой определенные обычным образом индексы текучести): отношение количества балансирующего раствора к общему количеству катализатора увеличивается от 0,07 до 0,1 (в единицах фунт балансирующего раствора на фунт суспензии катализатора), где суспензия включает 22% мас. твердого вещества, а балансирующий раствор представлял собой раствор 0,6% мас. компонента НММ; и MFR продукта снижалось от 33,2 до 29,3.

Дополнительные испытания проводили в процессе осуществления реакций полимеризации с получением бимодального полиэтилена в реакторе с псевдооживленным слоем (при проведении процесса в не сконденсированном режиме реактора) с применением каталитической системы, включающей каталитически активное соединение, содержащее элемент 15 группы и металл (для катализа полимеризации фракции ВММ продукта) и металлоценовый компонент катализатора (для катализа полимеризации фракции НММ продукта), с применением балансирующего раствора, включающего металлоценовый катализатор. Испытания показали, что увеличение концентрации изопентана в реакторе от примерно 5 до примерно 11% без значительного изменения других параметров реакции (изменяли только скорость подачи балансирующего раствора) приводило к получению практически такого же бимодального полиэтиленового продукта. Скорость подачи балансирующего раствора пришлось увеличить с 0,7 до 0,8 фунтов балансирующего раствора на фунт суспензии катализатора вследствие увеличения концентрации изопентана. Продукт, полученный при более высокой концентрации изопентана (примерно 11%), имеет немного более узкое MFR (36,0 вместо 38,4) и более низкий индекс текучести "FI" (FI составил 5,0 дециграммов в минуту вместо 5,24 дециграммов в минуту), по сравнению с полученными при более низкой концентрации изопентана (примерно 5%); производительность катализатора в процессе полимеризации при более высокой концентрации изопентана была немного выше, чем при более низкой концентрации изопентана (6800 вместо 6300 фунтов продукта на фунт каталитической системы). Необходимость повышения скорости подачи балансирующего раствора, даже при более низком индексе текучести, показывает, что увеличение концентрации изопентана (11% вместо примерно 5%) приводит к повышенной производительности (и активности) компонента бимодальной каталитической системы, содержащего элемент 15 группы и металл (предназначенного для катализа полимеризации фракции

продукта с ВММ), по сравнению с производительностью металлоценового компонента бимодальной каталитической системы (предназначенного для катализа полимеризации фракции НММ продукта).

5 В другом примере при работе в сухом режиме при температуре в реакторе 105°C концентрацию изопентана снижали от примерно 10,5 до примерно 5% и затем снова повышали до примерно 10,5%, и отношение потоков балансирующего раствора и суспензии катализатора регулировали в сочетании с концентрацией изопентана, чтобы сохранить целевой индекс текучести получаемого бимодального полиэтилена.

10 Данные, соответствующие этим примерам, приведены на фиг.4 и 5. В этом примере производительность катализатора составляла примерно 6000 кг ПЭ/кг катализатора при начальной концентрации изопентана, составлявшей 10,5%, и падала до примерно 5300 кг ПЭ/кг катализатора при концентрации изопентана 5%, а затем снова увеличивалась до примерно 6300 кг ПЭ/кг катализатора, когда концентрацию
15 изопентана снова увеличивали до примерно 10,5-11%. Отношение потоков балансирующего раствора и суспензии катализатора снижали от примерно 0,26 кг/кг при концентрации изопентана 10,5% до 0,16 кг/кг при концентрации изопентана 5%, чтобы сохранить необходимый индекс текучести полимера.

20 Выражения «состоит по существу из» и «состоит практически из», если не указано иное, не исключают присутствия других стадий, элементов или материалов, независимо от того, упомянуты ли они конкретно в данном описании, при условии, что такие стадии, элементы или материалы не влияют на основные и новые характеристики настоящего изобретения; дополнительно, они не исключают примесей,
25 которые обычно присутствуют в используемых элементах и материалах.

Ради краткости только некоторые интервалы ясно представлены в настоящем описании. Однако интервалы от любого нижнего предела можно объединять с любым верхним пределом, чтобы образовать интервал, не представленный явным образом;
30 также интервалы от любого нижнего предела можно комбинировать с любым другим нижним пределом, чтобы образовать интервал, не представленный явным образом; аналогично интервалы от любого верхнего предела можно комбинировать с любым другим верхним пределом, чтобы образовать интервал, не представленный явным образом. Дополнительно, внутри интервала включена каждая точка или отдельная
35 величина, содержащаяся между конечными точками интервала, даже если она не определена явным образом. Таким образом, каждая точка или индивидуальная величина может служить как собственный нижний или верхний предел, соединенный с любой другой точкой или индивидуальной величиной или с любым другим верхним или нижним пределом, чтобы указать интервал, не обозначенный явным образом.
40

Все документы относительно приоритета полностью включены в настоящее описание со ссылкой на все сферы полномочий, в которых такое включение разрешено, и в степени, в которой такое включение согласуется с описанием
45 настоящего изобретения. Далее, все документы и ссылки, процитированные в настоящем описании, включая методики испытаний, публикации, патенты, статьи в журналах и т.д., полностью включены в качестве ссылки со ссылкой на все сферы полномочий, в которых такое включение разрешено, и в степени, в которой такое включение согласуется с описанием настоящего изобретения.

50 Хотя настоящее изобретение описано по отношению к ограниченному числу предпочтительных вариантов и примеров, лица, квалифицированные в данной области техники, получающие выгоду из настоящего описания, оценят, что можно придумать другие предпочтительные варианты, которые не отклоняются от духа и буквы

изобретения, как оно описано в настоящем описании.

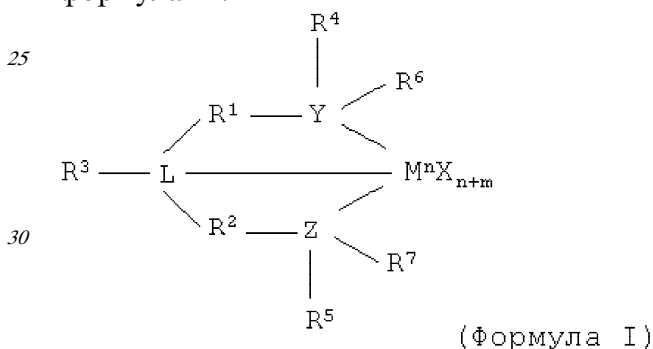
Формула изобретения

1. Способ полимеризации олефинов, включающий

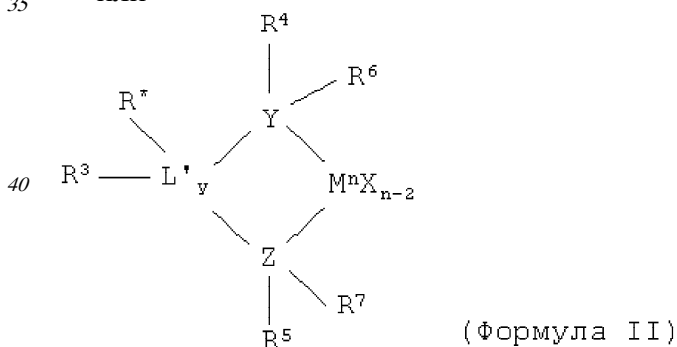
5 (а) действие газофазного реактора полимеризации с целью осуществления реакции полимеризации с получением бимодального полимера при каталитическом действии композиции бимодального катализатора полимеризации, и (б) регулирование концентрации в реакторе по меньшей мере одного введенного конденсирующего
10 агента в процессе реакции таким образом, что осуществляется предварительно заданное изменение по меньшей мере активности одного из компонентов каталитической композиции и по меньшей мере одного свойства бимодального полимера;

15 причем по меньшей мере один из введенных конденсирующих агентов включает гексан, изогексан, пентан, изопентан, бутан или изобутан; и

20 причем композиция бимодального катализатора полимеризации включает по меньшей мере один катализатор ВММ, предназначенный для катализа полимеризации фракции полимера с высокой молекулярной массой, и по меньшей мере один катализатор НММ, предназначенный для катализа полимеризации фракции полимера с низкой молекулярной массой, и катализатор ВММ включает соединение, содержащее элемент 15 группы и металл, которое представляют следующими формулами:



35 ИЛИ



в которых М представляет собой переходный металл групп с 3 по 12 или металл основной подгруппы групп 13 или 14,

каждый Х независимо представляет собой водород, гидрокарбильную группу, гетероатом или галоген,

у составляет 0 или 1,

п представляет собой окислительное состояние металла М, предпочтительно +3, +4 или +5,

m представляет собой формальный заряд лиганда YZL или YZL',
предпочтительно 0, -1, -2 или -3,

L представляет собой элемент группы 15 или 16,

L' представляет собой элемент группы 15 или 16 или группу, содержащую
5 элемент 14 группы,

Y представляет собой элемент 15 группы,

Z представляет собой элемент 15 группы,

R¹ и R² независимо представляют собой C₁-C₂₀углеводородную группу, группу,
10 содержащую гетероатом, и включающую до двадцати атомов углерода, кремний,
германий, олово, свинец, галоген или фосфор,

R³ отсутствует или представляет собой углеводородную группу, водород, галоген,
гетероатомсодержащую группу, предпочтительно линейную, циклическую или
15 разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода,

R⁴ и R⁵ независимо представляют собой алкильную группу, арильную группу,
замещенную арильную группу, циклическую алкильную группу, замещенную
циклическую алкильную группу, циклическую аралкильную группу, замещенную
20 циклическую аралкильную группу или полициклическую систему,

R⁶ и R⁷ независимо отсутствуют, или представляют собой водород, алкильную
группу, галоген, гетероатом или гидрокарбильную группу,

R* отсутствует, или представляет собой водород, группу, содержащую атом
элемента 14 группы, галоген или группу, содержащую гетероатом.

25 2. Способ по п.1, в котором концентрацию по меньшей мере одного введенного
конденсирующего агента в реакторе меняют так, чтобы получаемый бимодальный
полимер соответствовал списку предварительно заданных стандартных свойств
продукта.

30 3. Способ по п.1, в котором концентрацию по меньшей мере одного введенного
конденсирующего агента меняют так, чтобы регулировать количество фракции
производимого полимера с высокой молекулярной массой относительно количества
фракции производимого полимера с низкой молекулярной массой.

35 4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере
один введенный конденсирующий агент представляет собой изопентан.

5. Способ по любому из пп.1-3, в котором катализатор НММ представляет собой
металлоценовое каталитически активное соединение.

40 6. Способ по п.5, в котором бимодальная композиция катализатора полимеризации
включает балансирующий раствор, в котором растворено по меньшей мере некоторое
количество катализатора НММ.

7. Способ по п.5, в котором бимодальная композиция катализатора полимеризации
включает балансирующий раствор, в котором растворено по меньшей мере некоторое
количество катализатора ВММ.

45 8. Способ по п.1, в котором концентрацию по меньшей мере одного введенного
конденсирующего агента изменяют так, чтобы регулировать относительную
активность катализаторов ВММ и НММ.

50 9. Способ по п.4, дополнительно включающий увеличение концентрации
изопентана в реакторе, что приводит к повышению активности катализатора ВММ по
отношению к активности катализатора НММ.

10. Способ по п.1, в котором катализатор ВММ включает дибензил
бис(ариламидо)Zr, где Zr обозначает цирконий.

11. Способ по п.5, в котором металлоценовый компонент катализатора представляет собой одно из перечисленных веществ: дихлорид (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, диметил (тетраметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, дихлорид (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, диметил (пентаметилциклопентадиенил)(н-пропилциклопентадиенил)циркония, и дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)циркония.

12. Способ по п.1, в котором олефин представляет собой этилен.

10

15

20

25

30

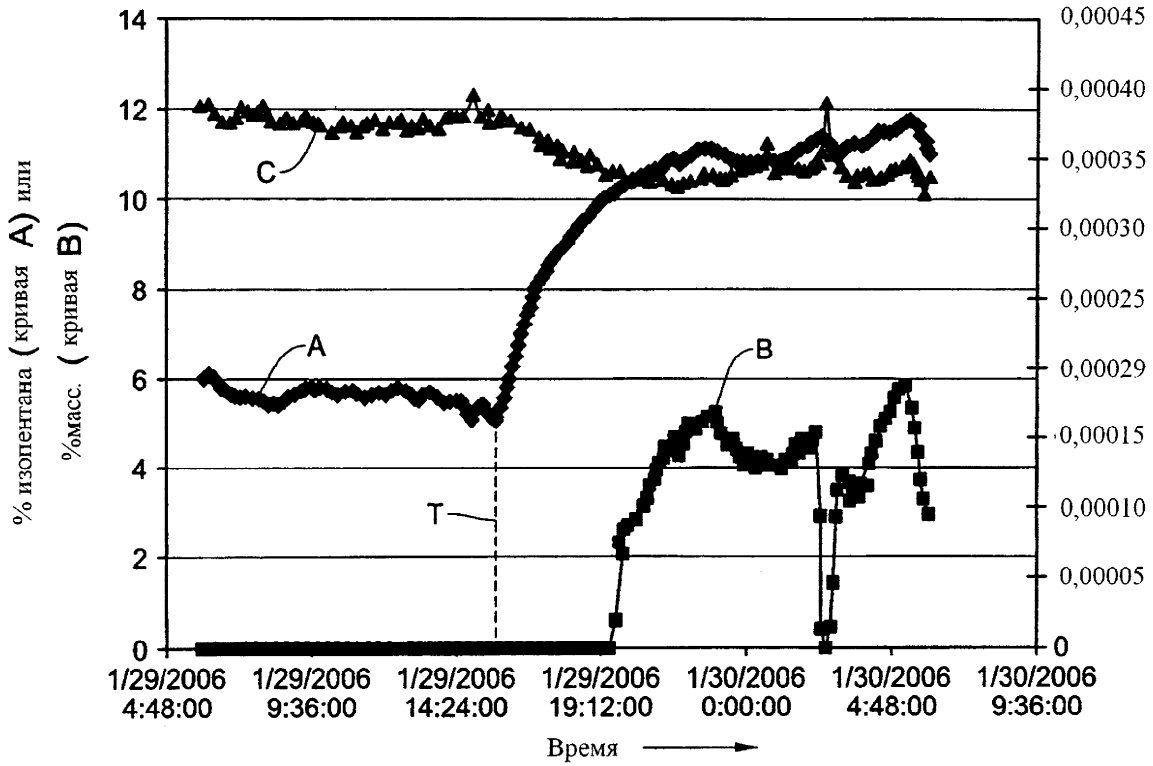
35

40

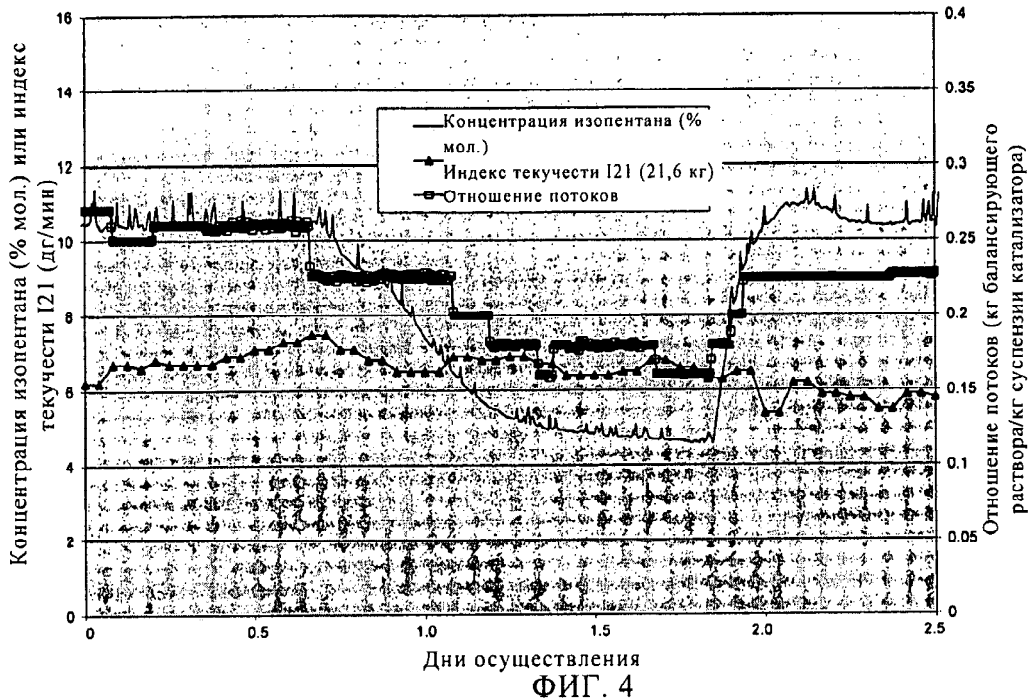
45

50

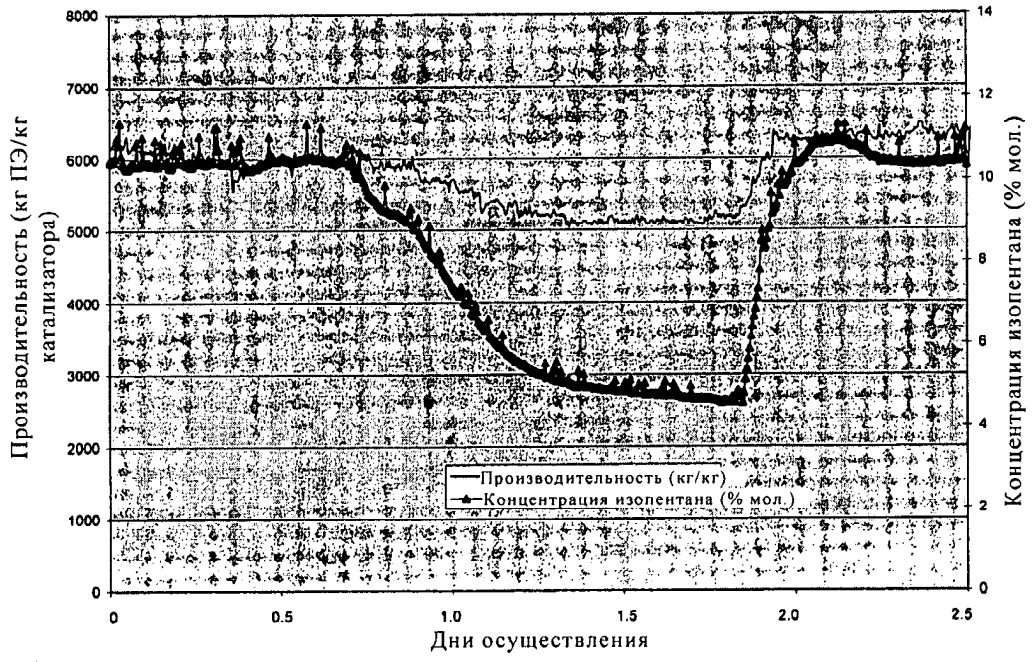
Относительный массовый расход H_2/C_2 (кривая С)



Фиг.3



ФИГ. 4



ФИГ. 5