



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008149709/04, 24.04.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.04.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.05.2006 US 60/801,182

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2010 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 10.05.2012 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2005/0164872 A1, 28.07.2005. WO
2006/020624 A1, 23.02.2006. US 6420507 B1,
16.07.2002. US 6448355 B1, 10.09.2002. US
6686490 B1, 03.02.2004. RU 2258712 C2,
20.08.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.12.2008(86) Заявка РСТ:
US 2007/010070 (24.04.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/136506 (29.11.2007)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**КОНЗИ Вэйд В. (US),
ВАНДЕРЛЭНД Дэниел Д. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)**

RU 2 450 026 C2

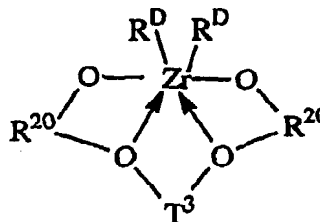
RU 2 450 026 C2

(54) СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ В РАСТВОРЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к каталитическим композициям, содержащим циркониевый комплекс поливалентного простого арилоксиэфира. Описан способ полимеризации этилена и одного или нескольких C₃₋₃₀ α-олефинов или диолефинов в условиях непрерывной полимеризации в растворе для получения высокомолекулярного интерполимера, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение и усовершенствованную технологичность,

указанный способ включает проведение полимеризации в присутствии каталитической композиции, содержащей циркониевый комплекс поливалентного простого арилоксиэфира, отвечающий формуле



где R^{20} , независимо в каждом случае, представляет группу инертно замещенного арилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, указанная группа замещена в положении, соседнем со связью оксил-металл циклическим лигандом, указанный циклический лиганд содержит от 6 до 30 атомов, не считая водород; T^3 представляет двухвалентную углеводородную или силановую группу, имеющую от 1 до 20 атомов, не считая водород; и R^D , независимо в каждом случае, представляет одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород, где каталитическая композиция дополнительно содержит агент переноса цепи, который присутствует в реакторе в количестве, достаточном, чтобы снизить M_w полученного полимера по меньшей мере на 30% по сравнению с молекулярной массой полимера, полученного в отсутствие агента переноса цепи. Также описан способ полимеризации этилена и одного или

нескольких C_{3-8} α -олефинов с использованием указанного выше циркониевого комплекса поливалентного простого арилоксиэфира, и активирующего сокатализатора в условиях непрерывной полимеризации в растворе при температуре от 120 до 250°C с конверсией этилена более чем 85 мол.%, характеризующийся тем, что полученный полимер имеет плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, M_w/M_n менее чем 3,0, индекс расплава (MI) от 0,1 до 40 и $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-0,188}$. Описан сополимер этилена и одного или нескольких C_{3-8} α -олефинов, полученный указанным выше способом, имеющий плотность между 0,855 и 0,885 г/см³, M_w/M_n менее чем 3,0, индекс расплава (MI) от 0,1 до 40 и $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-0,188}$. Технический результат - получение сополимеров, имеющих узкое молекулярно-массовое распределение и улучшенную технологичность. 3 н. и 19 з.п. ф-лы, 3 табл., 29 пр.

RU 2450026 C2

RU 2450026 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008149709/04, 24.04.2007**

(24) Effective date for property rights:
24.04.2007

Priority:

(30) Convention priority:
17.05.2006 US 60/801,182

(43) Application published: **27.06.2010 Bull. 18**

(45) Date of publication: **10.05.2012 Bull. 13**

(85) Commencement of national phase: **17.12.2008**

(86) PCT application:
US 2007/010070 (24.04.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/136506 (29.11.2007)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**KONZI Vehjd V. (US),
VANDERLEhND Dehniel D. (US)**

(73) Proprietor(s):

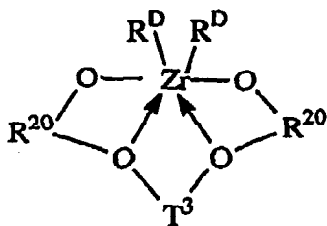
DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhIEhI Si (US)

(54) **METHOD OF POLYMERISING POLYOLEFINS IN SOLUTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a method of polymerising ethylene and one or more C₃₋₃₀ α-olefins or diolefins under continuous polymerisation conditions in a solution to obtain a high-molecular weight interpolymer having narrow molecular-weight distribution and improved processability, said method involving polymerisation in the presence of a catalyst composition containing a zirconium complex of a polyvalent aryloxy ether of formula:



R²⁰ in each case independently denotes a group of

inertly substituted arylene consisting of 6-20 atoms, excluding hydrogen or any other atoms of any other substitute, said group being substituted in a position neighbouring the oxy-metal bond by a cyclic ligand, said cyclic ligand containing 6-30 atoms, excluding hydrogen; T³ denotes a divalent hydrocarbon or silane group having 1-20 atoms, excluding hydrogen; and R^D in each case independently denotes a univalent ligand group consisting of 1-20 atoms, excluding hydrogen, where the catalyst composition further contains a chain transfer agent which is present in the reactor in amount which is sufficient to reduce Mw of the obtained polymer by at least 30% compared to molecular weight of the polymer obtained without a chain transfer agent. Described also is a method of polymerising ethylene and one or more C₃₋₈ α-olefins using said zirconium complex of a polyvalent aryloxy ether, and an activating

RU 2 450 026 C2

RU 2 450 026 C2

cocatalyst under continuous polymerisation conditions in a solution at temperature from 120 to 250°C with more than 85 mol % conversion of ethylene, characterised by that the obtained polymer has density between 0.855 and 0.950 g/cm³, Mw/Mn less than 3.0, melt index (MI) from 0.1 to 40 and $I_{10}/I_2 > 11.75(MI)^{-0.188}$. Described is a copolymer of ethylene and one or more C₃₋₈ α-olefins, obtained

using said method, having density between 0.855 and 0.885 g/cm³, Mw/Mn less than 3.0, melt index (MI) from 0.1 to 40 and $I_{10}/I_2 > 11.75(MI)^{-0.188}$.

EFFECT: obtaining copolymers having narrow molecular-weight distribution and improved processability.

22 cl, 3 tbl, 29 ex

R U 2 4 5 0 0 2 6 C 2

R U 2 4 5 0 0 2 6 C 2

Заявление перекрестной ссылки

Приоритет формулы изобретения данной заявки по предварительной патентной заявке США №60/801182, поданной 17 мая 2006.

Уровень техники

5 Каталитические композиции на основе хорошо охарактеризованных содержащих донорный лиганд комплексов металлов, называемых как пост-металлоценовые комплексы, как было показано, дают продукты, имеющие более хорошее объединение сомономеров и узкое молекулярно-массовое распределение. Однако указанные
10 катализаторы часто имеют плохую стойкость к высоким температурам и имеют низкую каталитическую активность, особенно при повышенных температурах полимеризации.

Примеры одного типа указанных пост-металлоценовых катализаторов раскрыты в USP 6827976, где раскрыты комплексы металлов групп 3-6 или лантанидов,
15 предпочтительно комплексы металлов группы 4, мостиковых двухвалентных ароматических лигандов, содержащих двухвалентную хелатирующую группу основания Льюиса.

Более высокие температуры особенно желательны для полимеризации олефинов в
20 растворе для повышения производительности и получения длинноцепочечного разветвления в полученном полимере. Длинноцепочечное разветвление в олефиновых полимерах, вероятно, происходит в одном варианте осуществления из-за включения полимеров с концевыми винильными группами, образующихся на месте путем β -гидридного удаления, в результате чего образуются винильные группы в растущих
25 полимерных цепях. Для таких способов благоприятно применение высоких температур реакции и условий высокой степени превращения мономера. Соответственно, выбор каталитических композиций, способных к введению длинноцепочечного разветвления, такого как, например, повторное введение
30 образующегося на месте полимера с концевыми винильными группами, в указанных экстремальных условиях реакции, является весьма желательным.

В настоящее время установлено, что конкретные комплексы металлов могут быть использованы в способе полимеризации в растворе для получения
35 высокомолекулярных содержащих этилен сополимеров, содержащих относительно большие количества длинноцепочечного разветвления в них, при высоких степенях превращения олефинов, если соблюдаются конкретные условия способа. Полученные полимерные продукты обладают желательными свойствами, такими как более хорошая гибкость, уменьшенная плотность (более высокое внедрение сомономера) и
40 улучшенная технологичность (меньше энергии, необходимой для экструзии, уменьшенное разрушение экструзионного потока и уменьшение поверхностных дефектов или образования "акульей шкуры"). Кроме того, обнаружено, что такие каталитические композиции сохраняют свою высокую каталитическую активность и способность к образованию длинноцепочечного разветвления при использовании
45 относительно малых молярных отношений традиционных алюмоксановых сокатализаторов. Применение уменьшенных количеств алюмоксановых сокатализаторов (уменьшенных вплоть до 90% или более, по сравнению с количествами, используемыми в традиционных способах) позволяет получать
50 полимерные продукты, имеющие пониженное содержание металла и, следовательно, повышенную чистоту, улучшенные диэлектрические свойства и другие улучшенные физические свойства. К тому же использование уменьшенных количеств алюмоксановых сокатализаторов приводит к снижению издержек при производстве

полимера.

Сущность изобретения

Согласно данному изобретению предложен новый способ полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов в условиях полимеризации в растворе с каталитической композицией, содержащей циркониевый комплекс поливалентного простого арилоксиэфира, который дает сополимеры, имеющие узкое молекулярно-массовое распределение и улучшенную технологичность.

Дополнительно, согласно изобретению возможно получение сополимеров, имеющих относительно высокие молекулярные массы (с соответственно низкими индексами расплава) и высокие уровни внедрения сомономера (низкие плотности), имеющих относительно высокие I_1/I_2 , благодаря наличию длинноцепочечного разветвления. Такое уникальное сочетание свойств полимера также может быть достигнуто применением низких молярных отношений (200 или менее, предпочтительно 100 или менее, более предпочтительно 80 или менее, на основе циркония) алкилалюмоксанового сокатализатора или модифицированного триалкилалюминием алюмоксанового сокатализатора. Полимеры могут быть получены в условиях высокой температуры, высоких степеней превращения при высоких эффективностях катализатора.

Данное изобретение особенно выгодно для применения в условиях непрерывной полимеризации в растворе, где реакционную смесь, содержащую комплекс металла, активирующий сокатализатор или смесь сокатализаторов, необязательно агент переноса цепи и по меньшей мере один C_{2-20} α -олефин, непрерывно добавляют в реактор, работающий в условиях полимеризации в растворе, и полимерный продукт непрерывно или периодически удаляют из него. В одном варианте осуществления изобретение используют для получения сополимеров этилена и по меньшей мере одного C_{3-20} α -олефина, предпочтительно этилена и по меньшей мере одного C_{3-8} α -олефина, имеющего улучшенную технологичность.

Это изобретение особенно подходит для производства смол, которые используют в изоляционном слое электрических проводов и кабелей, особенно для применений при средних и высоких напряжениях, для пленок и экструдированных предметов, имеющих улучшенный внешний вид и получаемых при пониженном расходе энергии на их производство.

Подробное описание изобретения

Все ссылки на периодическую систему элементов здесь относятся к периодической таблице элементов, опубликованной и переиздаваемой CRC Press, Inc., 2003. Кроме того, любые ссылки на группу или группы относятся к группе или группам, отраженным в указанной периодической таблице элементов, в которой используется система IUPAC для нумерации групп. Если не установлено противоположное, не подразумевается из контекста или не является обычным в технике, все части и проценты даны на основе массы, и все методы испытаний являются современными на дату подачи заявки. Для целей патентной практики Соединенных Штатов содержания какого-либо патента, патентной заявки или публикации, цитируемых здесь, приобщены в качестве ссылки во всей их полноте (или их эквивалентная версия США также приобщена в качестве ссылки), особенно в отношении раскрытия технологий синтеза, определений (до степени, не противоречащей каким-либо определениям, приводимым здесь) и общеизвестного в технике.

Термин "содержащий" и его производные не предназначены для исключения присутствия какого-либо дополнительного компонента, стадии или процедуры

независимо от того, раскрыты они в данной заявке или нет. Чтобы исключить какую-либо неопределенность, все композиции, заявленные здесь с применением термина "содержащий", могут включать любую дополнительную добавку, адъювант или соединение, будь то полимерное или другое, если не установлено иное. И наоборот, термин, "состоящий по существу из" исключает из объема любого последующего перечисления любой другой компонент, стадию или процедуру за исключением тех, которые являются несущественными для работоспособности. Термин "состоящий из" исключает любой компонент, стадию или процедуру, которые конкретно не охарактеризованы или не перечислены. Термин "или", если не установлено иное, относится к перечисленным членам по отдельности, а также в любом сочетании.

Используемый здесь по отношению к химическому соединению единый термин, если конкретно не указано иное, включает все изомерные формы и наоборот (например, "гексан", включает все изомеры гексана по отдельности или вместе). Термины "соединение" и "комплекс" используются здесь взаимозаменяемо по отношению к органическим, неорганическим и металлоорганическим соединениям. Термин "атом" относится к наименьшей составной части элемента независимо от ионного состояния, то есть от того, несет он или нет заряд или частичный заряд или связан с другим атомом. Термин "гетероатом" относится к атому иному, чем атом углерода или водорода. Предпочтительные гетероатомы включают: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se и Ge. Термин "аморфный" относится к полимеру, не имеющему кристаллической точки плавления, которую определяют дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC) или эквивалентным методом.

Термин "углеводород" относится к одновалентным заместителям, содержащим только атомы водорода и углерода, включая разветвленные или неразветвленные, насыщенные или ненасыщенные, циклические, полициклические или нециклические разновидности. Примеры включают алкил-, циклоалкил-, алкенил-, алкадиенил-, циклоалкенил-, циклоалкадиенил-, арил- и алкинил-группы. "Замещенный углеводород" относится к углеводородной группе, которая замещена одной или несколькими неуглеводородными замещающими группами. Термины "содержащий гетероатом гидрокарбил" или "гетерогидрокарбил" относится к одновалентным группам, в которых по меньшей мере один атом, иной чем водород или углерод, присутствует наряду с одним или несколькими атомами углерода и одним или несколькими атомами водорода. Термин "гетеуглерод" относится к группам, содержащим один или несколько атомов углерода и один или несколько гетероатомов, но не атомов водорода. Связи между атомом углерода и каким-либо гетероатомом, а также связи между какими-либо двумя гетероатомами могут быть единственными или множественными ковалентными связями или координационными или другими донорными связями. Так, алкильная группа, замещенная группами: гетероциклоалкил, арил-замещенный гетероциклоалкил, гетероарил, алкил-замещенный гетероарил, алкокси, арилокси, дигидрокарбилборил, дигидрокарбилфосфино, дигидрокарбиламино, триуглеводородсиллил, гидрокарбилтио или гидрокарбилселено, входит в понятие термина гетероалкил. Примеры конкретных гетероалкильных групп включают цианометил-, бензоилметил-, (2-пиридил)метил- и трифторметил-группы.

Используемый здесь термин "ароматический" относится к полиатомной циклической конъюгированной кольцевой системе, содержащей $(4\delta+2)$ π -электронов, где δ означает целое число более чем или равное 1. Термин "конденсированный", используемый здесь по отношению к кольцевой системе, содержащей два или более

полиатомных циклических колец, означает, что относительно по меньшей мере двух ее колец, по меньшей мере одна пара соседних атомов включена в оба кольца. Термин "арил" относится к одновалентному ароматическому заместителю, который может быть представлен единственным ароматическим кольцом или несколькими

5 ароматическими кольцами, которые конденсированы вместе, связаны ковалентно или связаны с общей группой, такой как метиленовая или этиленовая группа. Примеры ароматического кольца(колец) включают фенил, нафтил, антраценил и бифенил, наряду с прочими.

10 "Замещенный арил" относится к арильной группе, в которой один или несколько атомов водорода, связанных с каким-либо атомом углерода, замещены одной или несколькими функциональными группами, такими как алкил, замещенный алкил, циклоалкил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил, замещенный

15 гетероциклоалкил, галоген, галогеналкил (например, CF_3), гидроксильная, амино, фосфино, алкокси, амино, тио, нитро, и как насыщенные, так и ненасыщенные циклические углеводороды, которые конденсированы с ароматическим кольцом(кольцами), связаны ковалентно или связаны с общей группой, такой как метиленовая или этиленовая группа. Общая связывающая группа может быть также представлена

20 карбонилем, как в бензофеноне, или кислородом, как в простом дифениловом эфире, или азотом, как в дифенилаmine.

Варианты осуществления изобретения относятся к новому способу полимеризации в растворе для получения олефиновых полимеров с использованием каталитической композиции, содержащей комплекс переходного металла, при высокой температуре,

25 высокой эффективности катализатора и высокой степени превращения мономера, где полученные полимеры имеют повышенное содержание длинноцепочечного разветвления. Очень привлекательно то, что полученные полимеры имеют высокую молекулярную массу ($I_2 < 5,0$) и имеют $I_1/I_2 \geq 10$ с узким молекулярно-массовым

30 распределением ($M_w/M_n < 3,0$), тем самым указывая на наличие длинноцепочечного разветвления. Такие полимеры соответственно используют, где желательны усовершенствованные экструзионные характеристики, такие как в сортах полимера для формования и экструзии, особенно для получения пленки, пены или изоляции проводов и кабелей.

Используемый здесь термин "полимер" относится к макромолекулярному соединению, полученному полимеризацией одного или нескольких мономеров. Полимер относится к гомополимерам, сополимерам, терполимерам (тройным сополимерам), интерполимерам и так далее. Термин "интерполимер" используется

40 здесь взаимозаменяемо с термином сополимер по отношению к полимерам, объединяющим в полимеризованной форме по меньшей мере два сополимеризуемых мономера или включающим длинноцепочечное разветвление как результат реакций обрыва цепи/образования олефина *in situ* и повторного включения образовавшегося *in situ* олефина. Соответственно, сополимеры могут быть результатом полимеризации

45 единственного мономера в скорректированных рабочих условиях. Наименее преобладающий мономер в полученном сополимере или интерполимере обычно обозначают термином "сомономер". Длина цепи указанных полученных длинноцепочечных ответвлений, следовательно, длиннее, чем длина углеродной цепи, полученной полимеризацией какого-либо сознательно добавленного сомономера, и, в

50 частности, больше чем длина цепи из 6 атомов углерода для сополимеров этилен/1-октен. Наличие длинноцепочечного разветвления может быть также определено по повышенной чувствительности полимера к сдвигу, как раскрыто в EP-A-608369 и в

других источниках, или определено по отношению индекса расплава (MIR), по отношению вязкостей расплава полимера, измеренных при различных нагрузках, особенно I_{21}/I_2 .

5 Описанный здесь способ может быть использован для получения какого-либо олефинового интерполимера, особенно сополимеров этилена с одним или несколькими C_{3-20} олефинами, и необязательно с одним или несколькими C_{4-20} диолефинами, и, особенно, сополимеров этилен/пропилен, этилен/1-бутен, этилен/1-гексен, этилен/4-метил-1-пентен, этилен/стирол, этилен/пропилен/стирол и этилен/1-октен, а также сополимеров этилена, пропилена и неконъюгированного диена, например интерполимеров EPDM.

15 К условиям полимеризации обычно относятся температура, давление, содержание мономера (в том числе концентрация сомономера), концентрация катализатора, концентрация сокатализатора, степень превращения мономера или другие условия, которые влияют на свойства полученного полимера. При работе в соответствии с предписанными условиями полимеризации согласно изобретению могут быть получены высокомолекулярные полимеры, имеющие относительно высокое включение сомономера, при высоких каталитических активностях, низком
20 потреблении сокатализатора и высоком I_{10}/I_2 или MIR. В частности, возможны активности (на основе массы полимера к массе переходного металла) более чем 0,5 г/мкг, предпочтительно более чем 0,55 г/мкг и еще более чем 0,6 г/мкг.

25 Средневесовую молекулярную массу (M_w) измеряют гель-проникающей хроматографией, методика которой описана в USP 5272236. В качестве варианта, индекс расплава, I_2 , I_{10} или I_{21} , измеренные, например, согласно ASTM D-1238, могут быть использованы в качестве критерия молекулярной массы. Как правило, индекс расплава находится в обратной зависимости от молекулярной массы полимера. Чем выше молекулярная масса, тем ниже индекс расплава, хотя отношение не является
30 обязательно линейным.

Один вариант осуществления данного изобретения относится к способу и полученному полимерному продукту, этот способ включает взаимодействие этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов в способе полимеризации в растворе. Способ по данному изобретению особенно выгоден для применения в условиях
35 полимеризации, где реакционную смесь, содержащую комплекс металла, активирующий сокатализатор, этилен и по меньшей мере один C_{3-20} α -олефиновый сомономер (или отдельные его компоненты) непрерывно или периодически добавляют в реактор, работающий в условиях полимеризации в растворе, необязательно
40 дополнительно в присутствии агента переноса цепи, и полимеризованный продукт непрерывно или периодически удаляют из него. Этот способ может состоять из:

1) Полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов и/или диолефинов с использованием циркониевого комплекса и сокатализатора в условиях
45 непрерывной полимеризации в растворе при температуре от 120 до 250°C, предпочтительно от 130 до 250°C, в условиях высокой степени превращения этилена (>85%, предпочтительно >90%), которая приводит к получению полимера с плотностью между 0,855 и 0,950 г/см³, предпочтительно между 0,855 и 0,885 г/см³ и низким индексом расплава ($I_2 < 2,0$) при эффективности катализатора более чем 0,5 г
50 полимера/мкг металла и $I_{10}/I_2 \geq 10$ или MIR от 30 до 80;

2) Полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов и/или диолефинов с использованием циркониевого комплекса и от 10 до 200 моль на моль циркония алюминоксана в условиях непрерывной полимеризации в растворе при

температуре от 120 до 250°C, предпочтительно от 130 до 250°C, в условиях высокой степени превращения этилена (>85%, предпочтительно >90%), что приводит к получению полимера с плотностью между 0,855 и 0,950 г/см³, предпочтительно между 0,855 и 0,885 г/см³, и $I_2 < 5,0$, при эффективности катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла и малых остатках катализатора и сокатализатора, что способствует образованию полимера, имеющего коэффициент рассеяния при 130°C менее чем 1%, предпочтительно менее чем 0,5% и еще более предпочтительно менее чем 0,25%, и $I_{10}/I_2 \geq 10$ или MIR от 30 до 80;

3) Полимеризации этилена и одного или нескольких C₃₋₈ α-олефинов с использованием циркониевого комплекса и активирующего сокатализатора в условиях непрерывной полимеризации в растворе при температуре от 120 до 250°C, предпочтительно от 130 до 250°C, в условиях высокой степени превращения этилена (>85%, предпочтительно >90%), что приводит к получению полимера с плотностью между 0,855 и 0,950 г/см³, предпочтительно между 0,855 и 0,885 г/см³, с индексом расплава (MI) от 0,1 до 40 и $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-0,188}$, предпочтительно $I_{10}/I_2 > 12,72(MI)^{-0,168}$.

Поразительно, данные комплексы металлов способствуют образованию полимеров чрезвычайно высокой молекулярной массы при разнообразии условий полимеризации и при каталитических эффективностях более чем 0,5 г полимера/мкг металла, тем самым давая возможность применения агента переноса цепи для регулирования молекулярной массы без ущерба для молекулярно массового распределения или содержания длинноцепочечного разветвления. Предпочтительно используют достаточное количество агента переноса цепи так, чтобы происходило существенное снижение молекулярной массы (>10%) по отношению к сравнительной полимеризации без применения агента переноса цепи. Когда агентом переноса цепи является водород, используют по меньшей мере 0,01 мол.%(по отношению к этилену) и максимально используют около 2 мол.%. Особенно неожиданным является тот факт, что при высоких уровнях агентов переноса цепи могут быть получены полимеры очень низкой плотности (с высоким содержанием сомономера), в то время как еще достижимы полимеры с высоким I_{10}/I_2 , необязательно с применением низких уровней алюмоксановых активаторов. Как правило, применение высоких уровней агента переноса цепи и высоких уровней сомономера с традиционными катализаторами имеет результатом получение повышенных уровней содержания неполимеризуемой концевой группы, что приводит к уменьшению образования длинноцепочечного разветвления и получению полимеров, имеющих более низкий показатель I_{10}/I_2 .

Комплексы металлов активируют различными путями, чтобы получить каталитические соединения, имеющие вакантный координационный центр, который будет координировать, вставлять и полимеризовать полимеризуемые присоединением мономеры, особенно олефин(ы). Для целей данного патентного описания и прилагаемой формулы изобретения термином "активатор" или "сокатализатор" характеризуется какое-либо соединение или компонент или метод, который может активировать комплекс металла указанным образом. Неограничительные примеры соответствующих активаторов включают кислоты Льюиса, некоординирующие ионные активаторы, ионизирующие активаторы, металлоорганические соединения и комбинации указанных веществ, способные превращать нейтральный комплекс металла в каталитически активные разновидности.

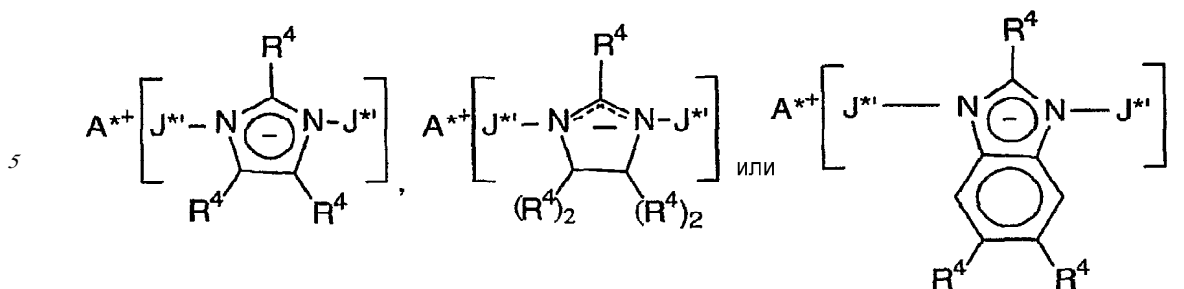
Предполагается, без желания ограничения таким предположением, что в одном

варианте осуществления изобретения активация катализатора может включать образование катионных, частично катионных или цвиттерионных частиц посредством переноса протона, окисления или другого подходящего способа активации. Должно быть понятно, что данное изобретение работоспособно и полностью осуществимо независимо от того, действительно ли образуются или нет такие идентифицируемые катионные, частично катионные или цвиттерионные частицы во время способа активации, также называемого здесь взаимозаменяемо как способ "ионизации" или "способ ионной активации".

Ионизирующие сокатализаторы могут содержать активный протон или какой-либо другой катион, связанный с, но не координированный или только неточно координированный с анионом ионизирующего соединения. Такие соединения описаны в европейских публикациях EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277003 и EP-A-277004 и патентах США 5153157, 5198401, 5066741, 5206197, 5241025, 5384299 и 5502124. Предпочтительными среди указанных активаторов являются содержащие катион аммония соли, особенно те, которые содержат тригидрокарбилзамещенные катионы аммония, содержащие одну или две C_{10-40} алкильные группы, особенно катионы метилбис(октадецил)аммония и метилбис(тетрадецил)аммония и некоординирующий анион, особенно анион тетраakis(перфтор)арилборат, особенно тетраakis(пентафторфенил)борат. К тому же понятно, что катион может содержать смесь углеводородных групп различной длины. Например, протонированный катион аммония, получаемый из коммерчески доступного длинноцепочечного амина, содержит смесь двух C_{14} , C_{16} или C_{18} алкильных групп и одной метильной группы. Такие амины доступны от Chemtura Corp. под торговым наименованием Kemamine™ T9701 и от Akzo-Nobel под торговым наименованием Armeen™ M2HT. Наиболее предпочтительным активатором на основе соли аммония является метилди(C_{14-20} алкил)аммоний тетраakis(пентафторфенил)борат.

Способы активации с использованием ионных соединений, не содержащих активных протонов, но способных к формированию активных каталитических композиций, таких как ферроцениевые соли указанных некоординирующих анионов, также рассматриваются для применения здесь и описаны в EP-A-426637, EP-A-573403 и патенте США 5387568. Также предусматривается применение сильных кислот Льюиса, особенно соединений трис(перфтор)арил борана, таких как трис(пентафторфенил)боран, которые способны исключать лигандные группы, особенно углеводородный лиганд, образуя таким образом некоординирующий противоион для катионного производного комплекса металла.

Класс сокатализаторов, содержащих некоординирующие анионы, генетически рассматриваемые как экспандированные анионы, дополнительно раскрытые в патенте США 6395671, могут быть соответственно использованы для активации комплексов металлов по данному изобретению для олефиновой полимеризации. Как правило, указанные сокатализаторы (иллюстрируемые таковыми, имеющими анионы имидазолида, замещенного имидазолида, имидазолинида, замещенного имидазолинида, бензимидазолида или замещенного бензимидазолида) могут быть изображены следующим образом:



где

A^{**+} представляет катион, особенно протонсодержащий катион, и предпочтительно представляет катион тригидрокарбиламмония, содержащий одну или две C_{10-40} алкильные группы, особенно катион метилди(C_{14-20} алкил)аммония,

R^4 , независимо в каждом случае, представляет водород или галоген, углеводород, галогенкарбил, галогенуглеводород, силилуглеводород или силил (включая моно-, ди- и три(алкил)силил) группы из вплоть до 30 атомов, не считая водород, предпочтительно C_{1-20} алкил, и

J^{*1} представляет трис(пентафторфенил)боран или трис(пентафторфенил)алюман).

Примеры таких активаторов катализатора включают тригидрокарбиламмониевые соли, особенно соли метилди(C_{14-20} алкил)аммония:

бис(трис(пентафторфенил)боран)имидазолид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-ундецилимидазолид,

бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-гептадецилимидазолид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(ундецил)имидазолид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(гептадецил)имидазолид, бис(трис(пентафторфенил)боран)имидазолинид,

бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-ундецилимидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-гептадецил имидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(ундецил)имидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(гептадецил)имидазолинид,

бис(трис(пентафторфенил)боран)-5,6-диметилбензимидазолид, бис(трис(пентафторфенил)боран)-5,6-бис(ундецил)бензимидазолид,

бис(трис(пентафторфенил)алюман)имидазолид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-ундецилимидазолид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-гептадецилимидазолид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(ундецил)имидазолид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(гептадецил)имидазолид,

бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-ундецилимидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-гептадецилимидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(ундецил)имидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(гептадецил)имидазолинид, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-5,6-диметилбензимидазолид и бис(трис(пентафторфенил)алюман)-5,6-бис(ундецил)бензимидазолид.

Другие активаторы включают те, которые описаны в публикации PCT WO 98/07515, такие как трис(2,2',2''-нонафторбифенил) фторалюминат. Комбинации активаторов также рассматриваются применительно к данному изобретению, например алюмоксаны и ионизирующие активаторы в комбинациях, см., например, EP-A-0 573120, публикации PCT WO 94/07928 и WO 95/14044 и патенты США 5153157

и 5453410. WO 98/09996 описывает каталитические соединения, активированные перхлоратами, периодатами и иодатами, включая их гидраты. WO 99/18135 описывает применение органоалюминиевых активаторов. EP-A-781299 описывает применение соли силиция в сочетании с некоординирующим совместимым анионом. Другие активаторы или способы активации каталитического соединения описаны, например, в патентах США 5849852, 5859653, 5869723, EP-A-615981 и публикации PCT WO 98/32775.

Другой подходящий класс металлоорганических активаторов или сокатализаторов образуют алюмоксаны, также называемые как алкилалюминоксаны. Алюмоксаны являются хорошо известными активаторами для применения с каталитическими соединениями металлоценового типа для получения катализаторов полимеризации присоединением. Существуют разнообразные способы получения алюмоксанов и модифицированных алюмоксанов, неограничительные примеры которых описаны в патентах США 4665208, 4952540, 5091352, 5206199, 5204419, 4874734, 4924018, 4908463, 4968827, 5308815, 5329032, 5248801, 5235081, 5157137, 5103031, 5391793, 5391529, 5693838, 5731253, 5731451 5744656; европейских публикациях EP-A-561476, EP-A-279586 и EP-A-594218 и в публикации PCT WO 94/10180. Предпочтительными алюмоксанами являются модифицированные кислотой Льюиса алюмоксаны, особенно модифицированный три(C₃₋₆)алкилалюминием метилалюмоксан, в том числе модифицированный три(изобутил)алюминием металюмоксан, коммерчески доступный как ММАО-3А, или модифицированный три(н-октил)алюминием металюмоксан, коммерчески доступный как ММАО-12 от Akzo Nobel, Inc.

В сфере действия данного изобретения находится применение алюмоксана(алюмоксанов) или модифицированного алюмоксана (алюмоксанов) в качестве активатора или в качестве третичного компонента в способе по изобретению. То есть соединение может быть использовано одно или в комбинации с другими активаторами, или нейтральными, или ионными, такими как три(алкил)аммоний тетракис(пентафторфенил)боратные соединения, трисперфторарильные соединения, полигалогенированные анионы гетероборана, которые раскрыты в WO 98/43983, и их комбинации. При использовании в качестве третичного компонента количество используемого алюмоксана, как правило, менее чем то, которое необходимо, чтобы эффективно активировать комплекс металла, когда используют один. В этом варианте осуществления предполагается без желания ограничения таким предположением, что алюмоксан не вносит существенного вклада в действительную активацию катализатора. Не опровергая вышеприведенное, следует понимать, что некоторое участие алюмоксана в способе активации не исключается.

Подходящие алюмоксаны включают полимерные или олигомерные алюмоксаны, особенно метилалюмоксан (МАО), а также модифицированные кислотами Льюиса алюмоксаны, особенно алюмоксаны, модифицированные тригидрокарбилалюминием, галогенированным три(гидрокарбил)алюминием или галогенированным три(гидрокарбил)бором, имеющие от 1 до 10 атомов углерода в каждой углеводородной или галогенированной углеводородной группе. Такие активирующие сокатализаторы раскрыты ранее в патентах США 6214760, 6160146, 6140521 и 6696379 и в других источниках. Предпочтительными модифицированными кислотами Льюиса алюмоксановыми соединениями являются модифицированный три(изобутил)алюминием металюмоксан и модифицированный три(н-октил)алюминием металюмоксан, содержащие от 10 до 30, предпочтительно от 15 до 25 мол.% изобутильного содержания и от 10 до 20, предпочтительно 12 до 18 мол.%

н-октильного содержания соответственно, указанные молярные проценты даны на основе общего содержания алкильного лиганда. Алюмоксановый или модифицированный кислотой Льюиса алюмоксановый активатор предпочтительно используют в молярных отношениях сокатализатор:катализатор от 20-200, более предпочтительно от 20-150 и наиболее предпочтительно от 20-80.

Благодаря способности активироваться при относительно низких уровнях содержания алюмоксановых или модифицированных кислотами Льюиса алюмоксановых сокатализаторов, сохраняя в то же время высокую каталитическую эффективность, данные комплексы циркония позволяют достигать пониженных уровней содержания побочных продуктов сокатализатора в полученном полимере наряду с образованием длинноцепочечного разветвления в полученном полимере. Это, в свою очередь, дает возможность использовать полимеры для таких необходимых применений, которые прежде были неподходящими для интерполимеров этилен/ α -олефин, таких как электрическая изоляция проводов и кабелей и способ экструзионного формирования профилей, труб, и других применений при сохранении хорошей гибкости и технологических свойств.

Способы полимеризации в составных реакторах используют соответствующим образом в данном изобретении. Примеры включают такие системы, которые раскрыты в USP 3914342, наряду с прочими. Составные реакторы могут работать при их соединении последовательно или параллельно по меньшей мере с одной каталитической композицией по данному изобретению, используемой по меньшей мере в одном из реакторов. Один или оба реактора могут также содержать по меньшей мере два катализатора, которые имеют различные способности включения сомономера и/или различную молекулярно-массовую производительность. В одном варианте осуществления образуется относительно высокомолекулярный продукт (M_w от 100000 до свыше 1000000, более предпочтительно 200000 до 500000), тогда как во втором реакторе образуется продукт относительно низкой молекулярной массы (M_w 2000 до 300000). Оба эти реакторные продукта могут иметь сходные или различные плотности. Конечный продукт представляет собой смесь двух реакторных отходящих потоков, которые объединяют до удаления летучих веществ, чтобы получить в результате однородное смешивание двух полимерных продуктов. В другом варианте осуществления молекулярные массы продуктов из обоих реакторов являются почти одинаковыми, но плотности различаются до такой степени, что один из реакторов дает полимер с плотностью в пределах 0,865-0,895, тогда как другой реактор дает полимер с отличающейся плотностью в пределах 0,885-0,950. Такой способ двойной реактор/двойной катализатор делает возможным получение продуктов со специальными свойствами. В одном варианте осуществления реакторы соединены последовательно, то есть, отходящий поток из первого реактора загружают во второй реактор, а свежий мономер, растворитель и водород необязательно добавляют во второй реактор. Реакторные условия регулируют так, что массовое отношение полимера, полученного в первом реакторе, к полимеру, полученному во втором реакторе, в идеале находится в пределах от 20:80 до 80:20. Специалисту следует учитывать, что указанный двойной реакторный способ способен давать полимеры, имеющие расширенное молекулярно-массовое распределение или индекс полидисперсности (PDI). Предпочтительные полимеры, полученные указанным образом, имеют PDI от 2,8 до 10,0, более предпочтительно от 3,0 до 7,0. В дополнение, в желательном варианте осуществления, высокомолекулярный компонент содержит более высокие количества сомономера (более низкая плотность), чем

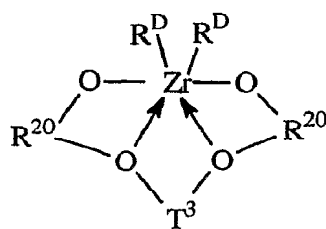
низкомолекулярный компонент.

В одном варианте осуществления один из реакторов в способе полимеризации, в том числе первый из двух реакторов, работающих последовательно, содержит гетерогенный катализатор Циглера-Натта или хромсодержащий катализатор, такой как один из многочисленных таких катализаторов, известных в технике. Примеры катализаторов Циглера-Натта включают, но без ограничения, катализатор на основе титана на носителе из $MgCl_2$, и дополнительно содержат соединения алюминия, содержащие по меньшей мере одну связь алюминий-алкил. Подходящие катализаторы Циглера-Натта и способы их получения включают, но без ограничения указанным, те, которые раскрыты в патентах США 4612300, 4330646 и 5869575. Подходящими катализаторами на основе хрома являются те, которые раскрыты в патентах США 4981927, 4835219, 4564660, 4173548, 3953413 и в других источниках.

Способы в единственном реакторе с составным катализатором также применимы в данном изобретении. В одном варианте осуществления два или более катализаторов вводят в единственный реактор при условиях высокой степени превращения мономера, которые раскрыты в данном описании, где каждый катализатор, как ему свойственно, дает различные полиолефиновые сополимеры. В одном варианте осуществления относительно высокомолекулярный продукт (M_w от 100000 до свыше 1000000, более предпочтительно от 200000 до 500000) образуется в присутствии одного катализатора, тогда как продукт относительно низкой молекулярной массы (M_w от 2000 до 300000) образуется в присутствии другого катализатора. Обе указанные каталитические композиции имеют сходные или различные способности внедрения сомономера, по меньшей мере одна из них содержит комплекс металла, как установлено здесь. Полученный полимер будет иметь свойства, зависящие от соотношения двух катализаторов, которые используют в единственном реакторе. Подходящие комбинации молекулярной массы полимера, способности внедрения сомономера, способов и соотношений катализаторов для таких продуктов раскрыты в патенте США 6924342. Благодаря уникальной совместимости данных каталитических композиций с другими катализаторами полимеризации олефинов, в том числе с катализаторами Циглера/Натта, вторая каталитическая композиция может содержать комплекс металла, который раскрыт здесь, комплекс металла, содержащий металлоценовые или другие π -связанные лигандные группы (включая комплексы металлов ограниченной геометрии), или комплекс металла, содержащий поливалентные гетероатомные лигандные группы, особенно комплексы на основе поливалентного пиридиламина или имидазолиламина и тетрадентатные связанные кислородом комплексы металлов группы 4 на основе бифенилфенола.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Подходящие комплексы металлов для применения по данному изобретению включают соединения, отвечающие формуле



где

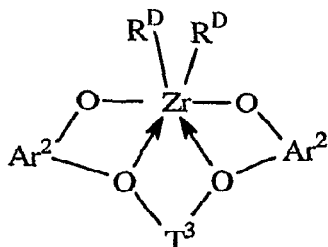
R^{20} , независимо в каждом случае, представляет группу арилена или инертно замещенную группу арилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо

атомы какого-либо заместителя, причем указанная группа замещена при положении, соседнем со связью оксил-металл, циклическим лигандом, указанный циклический лиганд содержит от 6 до 30 атомов, не считая водород;

T^3 представляет двухвалентную углеводородную или силановую группу, имеющую от 1 до 20 атомов, не считая водород, или инертно замещенное ее производное; и

R^D , независимо в каждом случае, означает одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород, или две группы R^D вместе представляют двухвалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород.

Предпочтительно, такие комплексы отвечают формуле



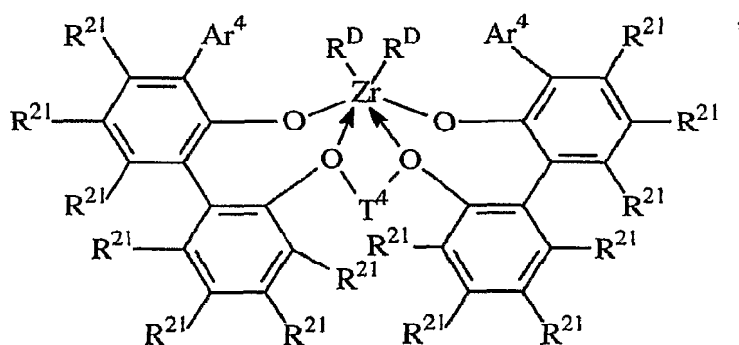
где

Ar^2 , независимо в каждом случае, означает группу фенилена или алкил-, арил-, алкокси- или амино-замещенную группу фенилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, и дополнительно замещенную при положении, соседнем со связью оксил-металл, полициклической арильной группой, содержащей от 6 до 30 атомов, не считая водород;

T^3 представляет двухвалентную углеводородную мостиковую группу из от 2 до 20 атомов, не считая водород, предпочтительно двухвалентную замещенную или незамещенную C_{3-6} алифатическую, циклоалифатическую или бис(алкилен)-замещенную циклоалифатическую группу; и

R^D , независимо в каждом случае, представляет одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород, или две группы R^D вместе представляют двухвалентную лигандную группу из от 1 до 40 атомов, не считая водород.

Более предпочтительные примеры комплексов металлов, подходящих для применения здесь, включают соединения формулы



где

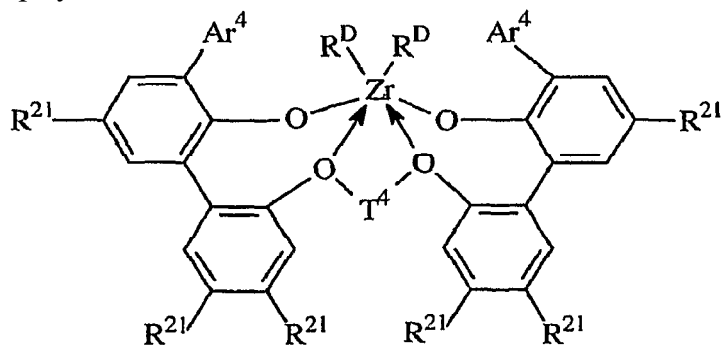
Ar^4 , независимо в каждом случае, представляет C_{6-20} арил или инертно замещенные его производные, особенно 3,5-ди(изопропил)фенил, 3,5-ди(изобутил)фенил, дибензо-1Н-пиррол-1-ил, нафтил, антрацен-5-ил, 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил;

T^4 , независимо в каждом случае, представляет пропилен-1,3-диильную группу, циклогексан-1,2-диильную группу, бис(алкилен)циклогексан-1,2-диильную группу, циклогексен-4,5-диильную группу или их инертно замещенное производное;

R^{21} , независимо в каждом случае, представляет водород, галоген, углеводород, триуглеводородсилил, триалкилсилилуглеводород, алкокси или amino из вплоть до 50 атомов, не считая водород; и

R^D , независимо в каждом случае, представляет галоген или триуглеводородсилильную группу из вплоть до 20 атомов, не считая водород, или 2 группы R^D вместе представляют двухвалентную группу углеводорода, углеводород или триуглеводородсилила из вплоть до 40 атомов, не считая водород.

Особенно предпочтительными комплексами металлов являются соединения формулы



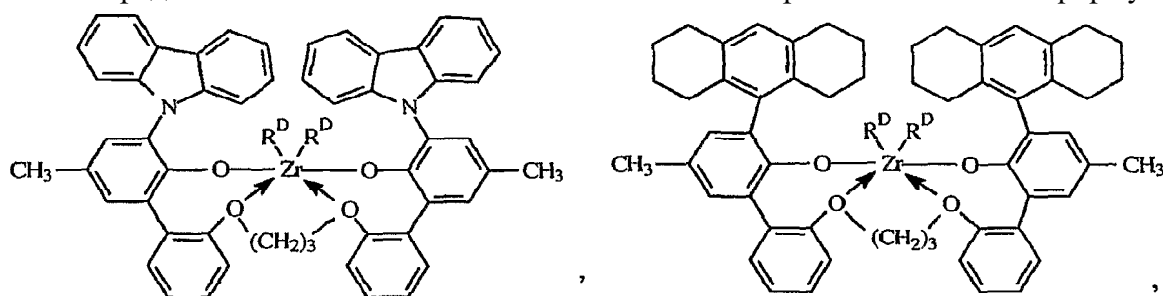
где Ar^4 , независимо в каждом случае, представляет дибензо-1H-пиррол-1-ил или антрацен-5-ил,

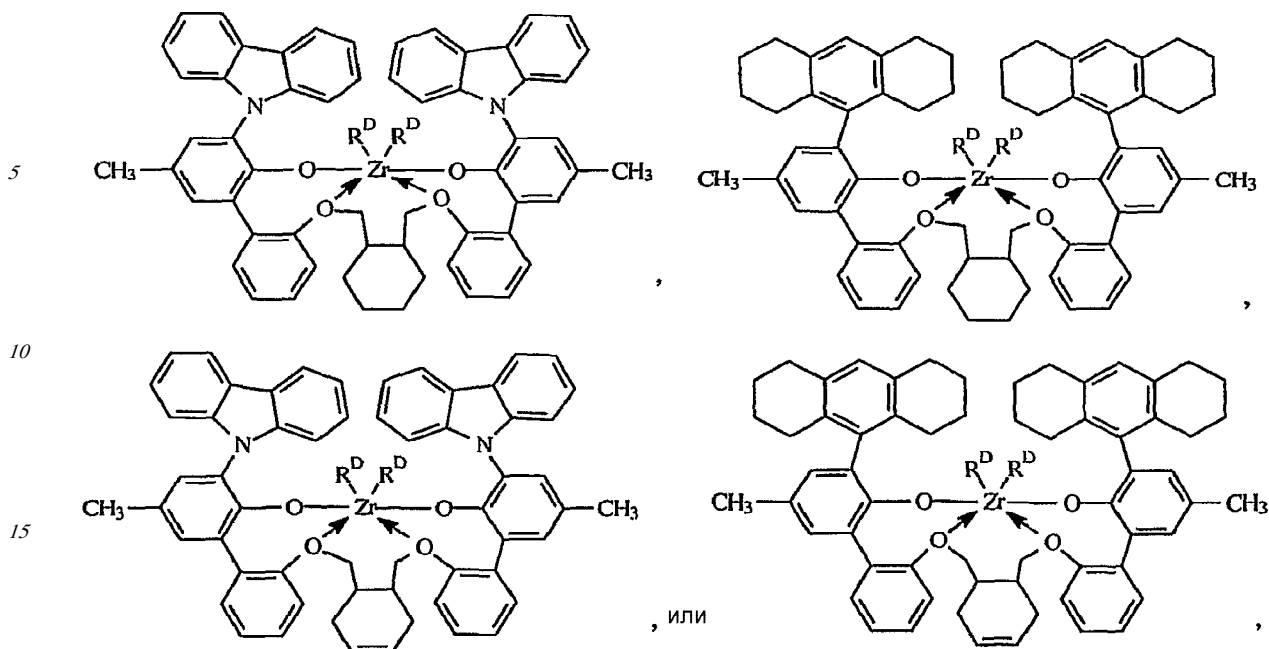
R^{21} , независимо в каждом случае, представляет водород, галоген, углеводород, триуглеводородсилил, триалкилсилилуглеводород, алкокси или amino из вплоть до 50 атомов, не считая водород;

T^4 представляет пропан-1,3-диил, циклогександиил, циклогексен-4,5-диил или бис(метилен)циклогексан-1,2-диил; и

R^D , независимо в каждом случае, представляет галоген или углеводородную или триуглеводородсилильную группу из вплоть до 20 атомов, не считая водород, или 2 группы R^D вместе представляют 2-валентную углеводородную, углеводородную или углеводородсиландиильную группу из вплоть до 40 атомов, не считая водород.

По сравнению с комплексами металлов, содержащими 1,4-бутандиильную группу T^4 , указанные комплексы демонстрируют усовершенствованные каталитические эффективности, особенно при повышенных температурах полимеризации. Наиболее высоко предпочтительные комплексы металлов по изобретению отвечают формулам





20 где R^D , независимо в каждом случае, представляет хлор, метил или бензил.
 Конкретными примерами соответствующих комплексов металлов являются следующие соединения:

- А) бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) диметил,
 25 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дихлорид,
 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дибензил,
 30 бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) диметил,
 бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дихлорид,
 бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дибензил,
 35 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) диметил,
 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,
 40 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,
 бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) диметил,
 45 бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,
 бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,
 50 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) диметил,
 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид и

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксид))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дибензил.

Указанные комплексы металлов могут быть удобно получены путем стандартных процедур металлизации и замены лигандов с привлечением источника переходного металла и источника нейтрального полифункционального лиганда. В дополнение, комплексы могут быть также получены посредством способа устранения амида и гидрокарбилирования, исходя из соответствующего тетраамида переходного металла и гидрокарбилирующего агента, такого как триметилалюминий. Используемыми техническими приемами являются такие же или аналогичные тем, которые раскрыты в патентах США 6320005, 6103657, WO 02/38628, WO 03/40195, US-A-2004/0220050 и в других источниках.

Комплекс металла активируют до образования активной каталитической композиции путем объединения с сокатализатором. Активация может происходить перед добавлением каталитической композиции в реактор с другими компонентами реакционной смеси или без них или *in situ* при непосредственном раздельном добавлении комплекса металла и активирующего сокатализатора в реактор.

МОНОМЕРЫ

Подходящие олефиновые смеси для применения здесь включают смеси этилена с одним или несколькими C₃₋₃₀ алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими соединениями (сомономерами), содержащими одну или несколько этиленовых ненасыщенностей. Примеры включают алифатические, циклоалифатические и ароматические олефины или диолефины. Предпочтительные сомомеры включают, но без ограничения указанным, пропилен, изобутилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен и 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, 3-метил-1-бутен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен, 4,6-диметил-1-гептен, винилциклогексан, стирол, циклопентен, циклогексен, циклооктен, 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 1,4-гексадиен, 1,5-гексадиен, 1,7-октадиен, 1,9-декадиен, 4-винилциклогексен, дициклопентадиен, норборнадиен, этилиденнорборнен и их смеси.

Новые способы, описанные здесь, хорошо приспособлены для получения

олефиновых полимеров, содержащих моновинилиденные ароматические мономеры, в том числе стирол, о-метил стирол, п-метил стирол, трет-бутил стирол и их смеси. В частности, интерполимеры, содержащие этилен и стирол, могут быть рентабельно получены следующими предлагаемыми здесь техническими приемами. Не обязательно могут быть получены сополимеры, содержащие этилен, стирол и/или C_{3-20} альфа-олефин и дополнительно необязательно содержащие конъюгированный или неконъюгированный C_{4-20} диен.

Подходящие неконъюгированные диены включают углеводородные диены с прямой цепью, с разветвленной цепью или циклический, имеющие от 6 до 15 атомов углерода. Примеры подходящих неконъюгированных диенов включают, но без ограничения указанным, ациклические диены с прямой цепью, такие как 1,4-гексадиен, 1,6-октадиен, 1,7-октадиен, 1,9-декадиен, ациклические диены с разветвленной цепью, такие как 5-метил-1,4-гексадиен; 3,7-диметил-1,6-октадиен; 3,7-диметил-1,7-октадиен и смешанные изомеры дигидромирицена и дигидрооцинена, алициклические диены с единственным кольцом, такие как 1,3-циклопентадиен; 1,4-циклогексадиен; 1,5-циклооктадиен и 1,5-циклододекадиен, и мультикольцевые алициклические диены из конденсированных и связанных мостиками колец, такие как тетрагидроинден, метил тетрагидроинден, дициклопентадиен, бицикло-(2,2,1)-гепта-2,5-диен; алкенил, алкилиден, циклоалкенил и циклоалкилиден норборнены, такие как 5-метилен-2-норборнен (MNB); 5-пропенил-2-норборнен, 5-изопропилиден-2-норборнен, 5-(4-циклопентенил)-2-норборнен, 5-циклогексилиден-2-норборнен, 5-винил-2-норборнен и норборнадиен. Из диенов, обычно используемых для получения различных EPDM, особенно предпочтительными диенами являются 1,4-гексадиен (HD), 5-этилиден-2-норборнен (ENB), 5-винилиден-2-норборнен (VNB), 5-метилен-2-норборнен (MNB) и дициклопентадиен (DCPD). Наиболее предпочтительным диеном является 5-этилиден-2-норборнен (ENB).

Как правило, полимеризация может быть осуществлена в условиях, хорошо известных из предшествующего уровня техники для реакций полимеризации олефинов в растворе. Предпочтительные температуры полимеризации зависят от содержания сомономера в полученном полимере. Для полимеров с плотностями в пределах от 0,855 до 0,885 г/см³ предпочтительный диапазон температур 120-250°C, более предпочтительно 150-220°C. Для полимеров с плотностями в пределах от 0,885 до 0,955 г/см³ предпочтительный диапазон температур 160-250°C, более предпочтительно 180-250°C. Предпочтительны давления полимеризации от атмосферного до 3000 атмосфер (100 кПа до 300 МПа), более предпочтительно от 1 МПа до 10 МПа. В большинстве реакций полимеризации молярное отношение катализатор:используемое полимеризуемое соединение от 10⁻¹²:1 до 10⁻¹:1, более предпочтительно от 10⁻¹¹:1 до 10⁻⁵:1. Очень желательно проводить реакцию в условиях непрерывной полимеризации в растворе, то есть в условиях, когда мономер или мономеры непрерывно добавляют в реактор, работающий в условиях полимеризации в растворе, и полимеризованный продукт непрерывно или периодически удаляют и извлекают или направляют во второй реактор.

Желательно, смесь для полимеризации содержит алифатический или алициклический жидкий разбавитель. Примеры таких алифатических или алициклических жидких разбавителей включают углеводороды с прямой и с разветвленной цепью, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси; алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси; и перфторированные углеводороды,

такие как перфторированные C_{4-10} алканы и тому подобное. Небольшие количества ароматических углеводородов, таких как толуол, этилбензол или ксилол, также могут быть введены, но они не являются предпочтительными. Смеси указанного также являются подходящими. Предпочтительным жидким разбавителем является

5 гидрогенизированная олигомерная алифатическая углеводородная смесь, имеющая температуру перегонки, по ASTM D 86, IBP 118°C, конец кипения 137°C по ASTM D 86 и удельную массу 0,72, 15,6°C, ASTM D 1250, продаваемая коммерчески под торговым наименованием Isopar™ E, доступная от ExxonMobil Corporation.

10 Применение агентов регулирования молекулярной массы или агентов переноса цепи желательно в данном способе. Примеры таких агентов регулирования молекулярной массы включают водород, соединения триалкилалюминия или другие известные агенты переноса цепи. Водород является наиболее предпочтительным агентом регулирования молекулярной массы или агентом переноса цепи. Особым

15 преимуществом применения данного изобретения является возможность (зависящая от условий реакции) получать интерполимеры этилен/ α -олефин с узким молекулярно-массовым распределением. Предпочтительные полимеры имеют M_w/M_n менее чем 3,0, более предпочтительно менее чем 2,6. Такие полимерные продукты с узким

20 молекулярно-массовым распределением чрезвычайно желательны благодаря усовершенствованным свойствам прочности на разрыв, а также пониженным уровням содержания экстрагируемых веществ и примесей металла.

Без ограничения каким-либо образом объема изобретения одним из способов проведения данного способа полимеризации является следующий. В реактор с

25 мешалкой мономеры, которые должны быть полимеризованы, вводят непрерывно вместе с каким-либо растворителем или разбавителем. Реактор содержит жидкую фазу, состоящую по существу из мономеров вместе с каким-либо растворителем или разбавителем и растворенным полимером. Катализатор наряду с сокатализатором и

30 необязательно агентом переноса цепи непрерывно или периодически вводят в жидкую фазу реактора или в какую-либо рециркулирующую ее часть. Температура реактора может регулироваться путем изменения отношения растворитель/мономер, скорости добавления катализатора, а также применением охлаждающих или нагревающих змеевиков, рубашек или и того, и другого. Скорость полимеризации регулируют

35 скоростью добавления катализатора. Давление регулируют расходом мономера и парциальными давлениями летучих компонентов. Содержание этилена в полимерном продукте определяется отношением этилена к сомономеру в реакторе, которое регулируют, манипулируя соответствующими скоростями подачи указанных

40 компонентов в реактор. Молекулярную массу полимерного продукта регулируют, необязательно, путем регулирования других переменных полимеризации, таких как температура, концентрация мономера или расход указанного ранее агента переноса цепи. При выходе из реактора отходящий поток приводят в контакт с агентом, уничтожающим катализатор, таким как вода, пар или спирт. Раствор полимера

45 необязательно нагревают и полимерный продукт извлекают путем мгновенного испарения газообразных мономеров, а также остаточного растворителя или разбавителя при пониженном давлении и, если необходимо, проведения дополнительного удаления летучих веществ в оборудовании, таком как удаляющий

50 летучие компоненты экструдер. В непрерывном способе среднее время пребывания катализатора и полимера в реакторе, как правило, от 5 минут до 8 часов и предпочтительно от 10 минут до 6 часов.

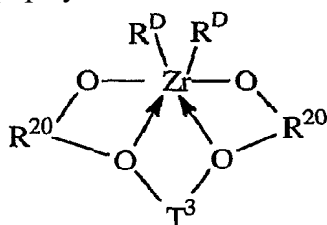
В качестве варианта, указанная полимеризация может быть проведена в реакторе с

непрерывной циркуляцией с градиентом мономера, сомономера, катализатора или сокатализатора, установленным между различными его регионами, или без градиента, необязательно с сопровождением раздельным добавлением катализаторов и/или агента переноса цепи и при работе в адиабатических или неадиабатических условиях полимеризации в растворе или комбинациях указанных условий в реакторе. Примеры подходящих реакторов с непрерывной циркуляцией и разнообразия подходящих рабочих условий для применения вместе с тем находятся в патентах США 5977251, 6319989 и 6683149.

10 КОНКРЕТНЫЕ ВАРИАНТЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Следующие варианты осуществления предоставлены в целях конкретного раскрытия прилагаемой формулы изобретения.

1. Способ полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-30} α -олефинов или диолефинов в условиях непрерывной полимеризации в растворе для получения высокомолекулярного интерполимера, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение и усовершенствованную технологичность, указанный способ включает проведение полимеризации в присутствии каталитической композиции, содержащей циркониевый комплекс поливалентного простого арилоксиэфира, отвечающий формуле



где:

R^{20} , независимо в каждом случае, представляет группу арилена или инертно замещенного арилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, указанная группа замещена в положении, соседнем со связью оксил-металл, циклическим лигандом, указанный циклический лиганд содержит от 6 до 30 атомов, не считая водород;

T^3 представляет двухвалентную углеводородную или силановую группу, имеющую от 1 до 20 атомов, не считая водород, или их инертно замещенное производное;

R^D , независимо в каждом случае, представляет одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород, или две группы R^D вместе представляют двухвалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород.

2. Способ по варианту осуществления 1, где полученный полимер имеет молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n , менее чем 3,0.

3. Способ по варианту осуществления 1, где каталитическая композиция дополнительно содержит агент переноса цепи.

4. Способ по варианту осуществления 3, где количество агента переноса цепи, присутствующего в реакторе, является достаточным, чтобы снизить M_w полученного полимера по меньшей мере на 30% по сравнению с молекулярной массой полимера, полученного в отсутствие агента переноса цепи.

5. Способ по варианту осуществления 3, где агентом переноса цепи является водород, присутствующий в количестве от 0,015 до 2,0 мол.% по отношению к этилену.

6. Способ по варианту осуществления 1, где степень превращения этилена составляет по меньшей мере 85 мол.%.

7. Способ по любому из вариантов осуществления 1-6, где полимеризуют

мономерную смесь, состоящую по существу из этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов.

8. Способ по варианту осуществления 7, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую по существу из этилена и одного или нескольких C_{6-20} α -олефинов.

9. Способ по варианту осуществления 1, который проводят при температуре от 120 до 250°C, чтобы получить полимер, имеющий плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, индекс расплава, I_2 , <2,0, эффективность катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла и $I_{10}/I_2 \geq 10$.

10. Способ по варианту осуществления 9, где агент переноса цепи присутствует в таком количестве, чтобы снижение Mw полученного полимера было >30% по сравнению с Mw полимера, полученного в отсутствие агента переноса цепи.

11. Способ по варианту осуществления 10, где агентом переноса цепи является водород, присутствующий в реакторе в количестве от 0,015 до 2 мол.% по отношению к этилену.

12. Способ по любому из вариантов осуществления 9-11, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую по существу из этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов.

13. Способ по варианту осуществления 12, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую по существу из этилена и одного или нескольких C_{6-20} α -олефинов.

14. Способ по варианту осуществления 9, где полимер имеет I_{10}/I_2 от 13 до 80.

15. Способ по варианту осуществления 1, который проводят при температуре от 120 до 250°C и эффективности катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла, для того, чтобы получить полимер, имеющий плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, индекс расплава, I_2 , <5,0, коэффициент рассеяния при 130°C менее чем 1% и $I_{10}/I_2 \geq 10,0$.

16. Способ по варианту осуществления 15, где агент переноса цепи присутствует в таком количестве, что снижение Mw полученного полимера >30% по сравнению с Mw полимера, полученного в отсутствие агента переноса цепи.

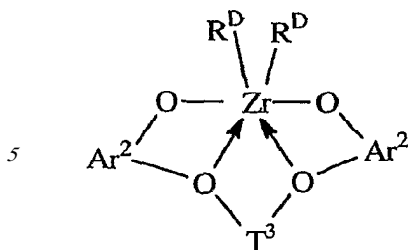
17. Способ по варианту осуществления 15, где агентом переноса цепи является водород, присутствующий в реакторе в количестве от 0,015 до 2 мол.% по отношению к этилену.

18. Способ по любому из вариантов осуществления 15-17, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую по существу из этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов.

19. Способ по варианту осуществления 18, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую по существу из этилена и одного или нескольких C_{6-20} α -олефинов.

20. Способ по варианту осуществления 19, который проводят при температуре от 120 до 250°C и эффективности катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла, для того, чтобы получить полимер, имеющий плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, индекс расплава, I_2 , <5,0, коэффициент рассеяния при 130°C менее чем 1% и I_{10}/I_2 от 13 до 80.

21. Способ по любому из вариантов осуществления 1-6, где комплекс металла отвечает формуле



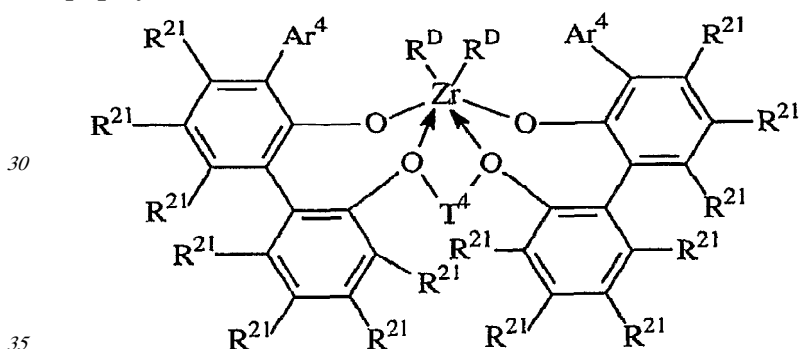
где

10 Ar^2 , независимо в каждом случае, представляет группу фенилена или алкил-, арил-, алкокси- или amino-замещенную группу фенилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, и дополнительно замещенную в положении, соседнем со связью оксил-металл, полициклической арильной группой, содержащей от 6 до 30 атомов, не считая водород;

15 T^3 представляет двухвалентную углеводородную мостиковую группу из от 2 до 20 атомов, не считая водород, предпочтительно двухвалентную замещенную или незамещенную C_{3-6} алифатическую, циклоалифатическую или бис(алкилен)-замещенную циклоалифатическую группу; и

20 R^D , независимо в каждом случае, представляет одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород, или две группы R^D вместе представляют двухвалентную лигандную группу из от 1 до 40 атомов, не считая водород.

25 22. Способ по варианту осуществления 21, где комплекс металла соответствует формуле



где

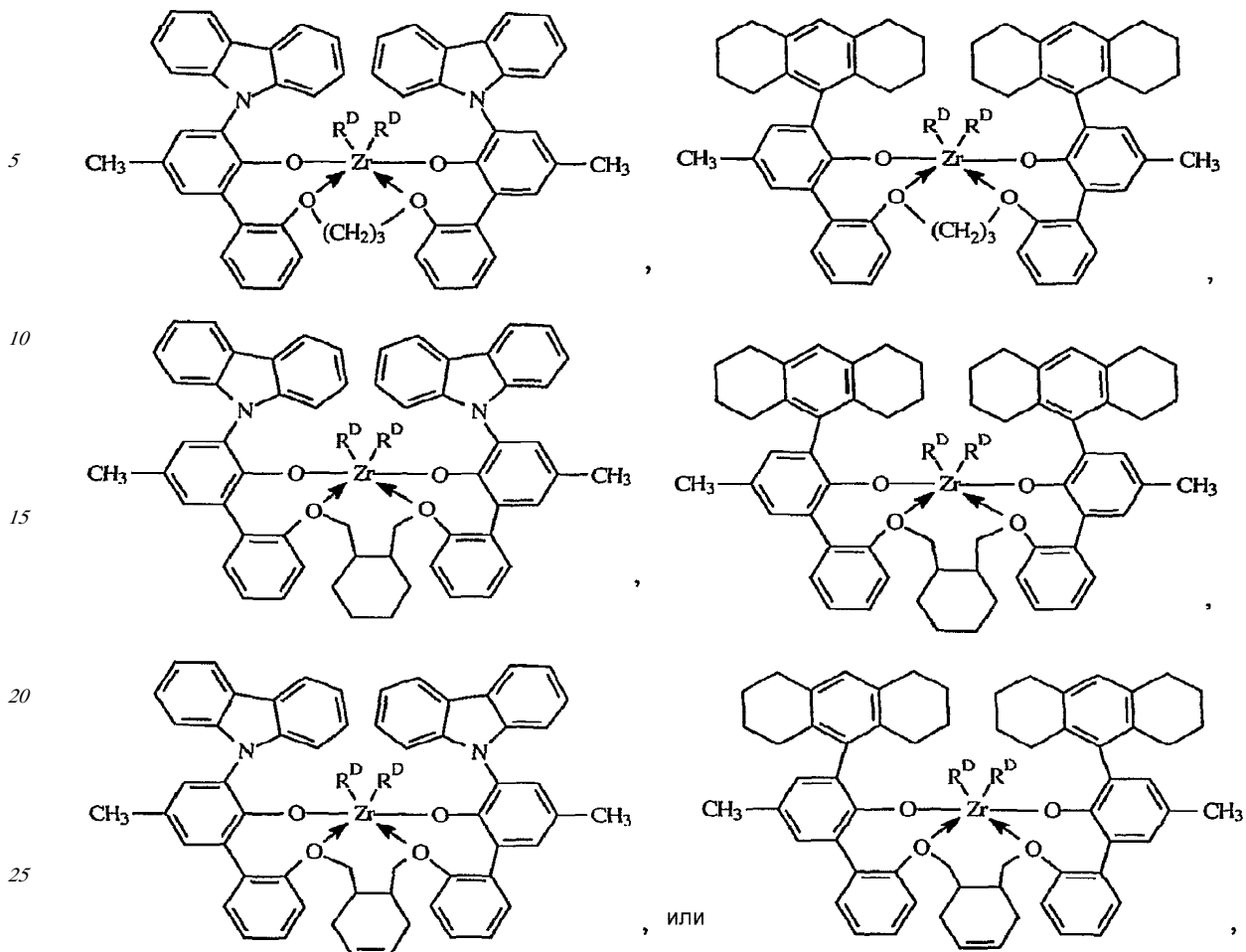
Ar^4 , независимо в каждом случае, представляет дибензо-1H-пиррол-1-ил, нафтил, антрацен-5-ил или 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил;

40 T^4 , независимо в каждом случае, представляет пропилен-1,3-диильную группу, циклогексан-1,2-диильную группу, бис(алкилен)циклогексан-1,2-диильную группу, циклогексан-4,5-диильную группу или их инертно замещенное производное;

45 R^{21} , независимо в каждом случае, представляет водород, галоген, углеводород, триуглеводородсил, триалкилсилу углеводород, алкокси или amino из вплоть до 50 атомов, не считая водород; и

50 R^D , независимо в каждом случае, представляет галоген или углеводородную или триуглеводородсилильную группу из вплоть до 20 атомов, не считая водород, или 2 группы R^D вместе представляют двухвалентную углеводородную, углеводородную или триуглеводородсилильную группу из вплоть до 40 атомов, не считая водород.

23. Способ по варианту осуществления 21, где комплекс металла отвечает формуле



где R^D , независимо в каждом случае, представляет хлор, метил или бензил.

24. Способ по варианту осуществления 21, где комплекс металла выбран из группы, состоящий из следующих членов:

А) бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дибензил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиилцирконий (IV) дибензил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

бис((2-оксоил-3-(дибензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

5 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

10 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дибензил

бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

15 бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-1,3-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

20 бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид,

бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дибензил,

25 бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) диметил,

бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дихлорид и

30 бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-трет-бутил-2-фенокси))-цис-4,5-циклогександиилцирконий (IV) дибензил.

25. Способ полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-8} α -олефинов с использованием циркониевого комплекса и активирующего сокатализатора в условиях непрерывной полимеризации в растворе при температуре от 120 до 250°C, предпочтительно от 130 до 250°C, в условиях высокой степени конверсии этилена >85%, предпочтительно >90%, характеризующийся тем, что полученный полимер имеет плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, предпочтительно между 0,855 и 0,885 г/см³, Mw/Mn менее чем 3,0, индекс расплава (MI) от 0,1 до 40 и $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-188}$,
40 предпочтительно $I_{10}/I_2 > 12,72(MI)^{-168}$.

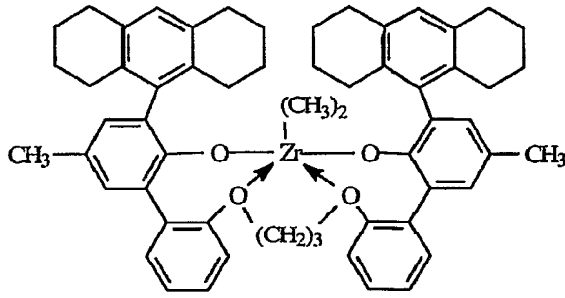
26. Сополимер этилена и одного или нескольких C_{3-8} α -олефинов, имеющий плотность между 0,855 и 0,885 г/см³, Mw/Mn менее чем 3,0, индекс расплава (MI) от 0,1 до 40 и $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-188}$, предпочтительно $I_{10}/I_2 > 12,72(MI)^{-168}$.

45 Понятно, что данное изобретение является действующим в отсутствие какого-либо компонента, который конкретно не раскрыт и может быть объединен с какой-либо другой подходящей реакцией или способом в проектировании системы многостадийной полимеризации. Следующие примеры представлены для того, чтобы дополнительно пояснить изобретение, и их не следует толковать как
50 ограничительные. Если не установлено иное, все части и проценты выражены на основе массы.

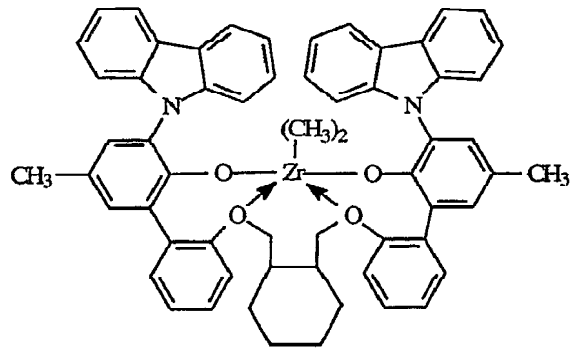
ПРИМЕРЫ 1-10

Получение комплекса металла
 Процедуры синтеза из US-A-2004/0010103 по существу были повторены, чтобы
 получить комплексы металлов А1-А10.

5



10



15

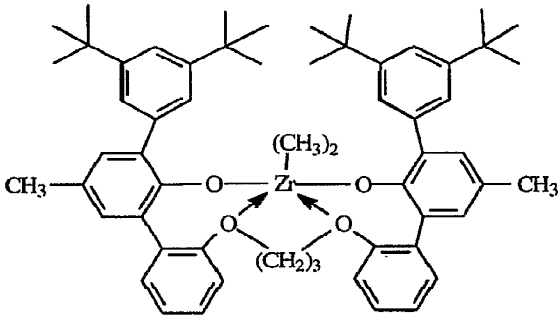
А1: бис((2-оксоил-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил)-5-

А2: бис((2-оксоил-3-(дibenzo-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-
 феноксиметил)-транс-1,2-

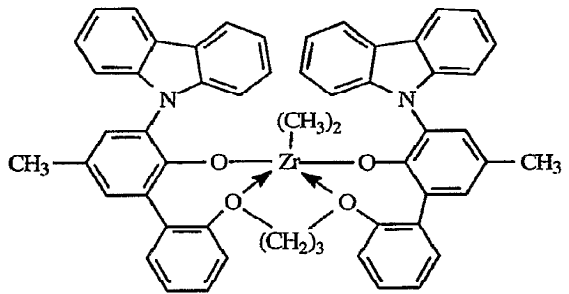
(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиил цирконий (IV) диметил

циклогександиилцирконий (IV) диметил

20



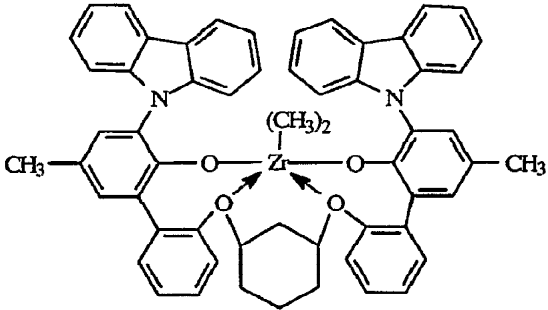
25



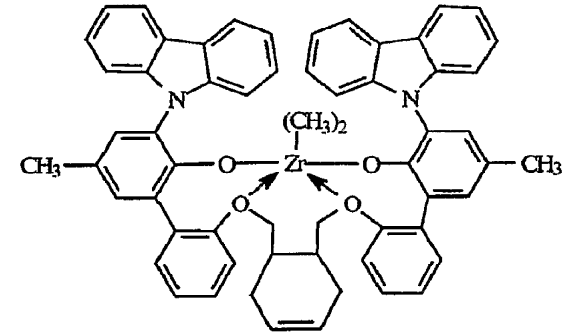
А3: бис((2-оксоил-3-(3,5-бис-(1,1-диметилэтил)фенил)-5-(метил)фенил)-2-фенокси)-1,3-пропандиил цирконий (IV) диметил

А4: бис((2-оксоил-3-(дibenzo-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-
 фенокси)-1,3-пропандиил цирконий (IV) диметил

30



35

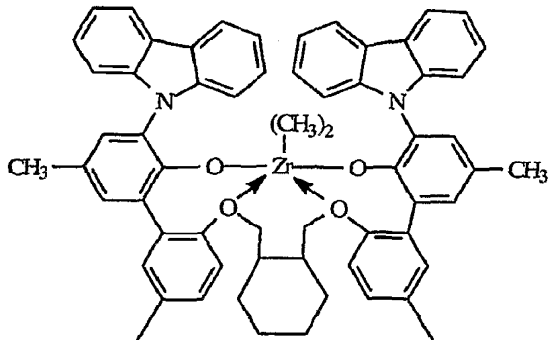


40

А5: бис((2-оксоил-3-(дibenzo-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-
 фенокси)-цис-1,3-циклогександиил цирконий (IV) диметил

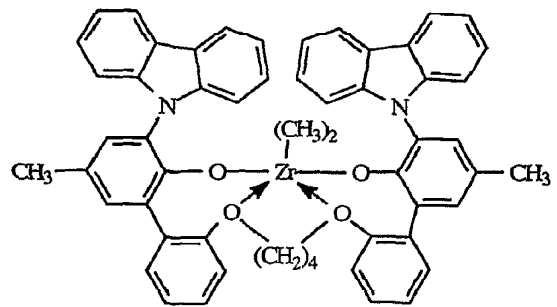
А6: бис((2-оксоил-3-(дibenzo-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-
 феноксиметил)-цис-4,5-циклогександиил цирконий (IV) диметил

45

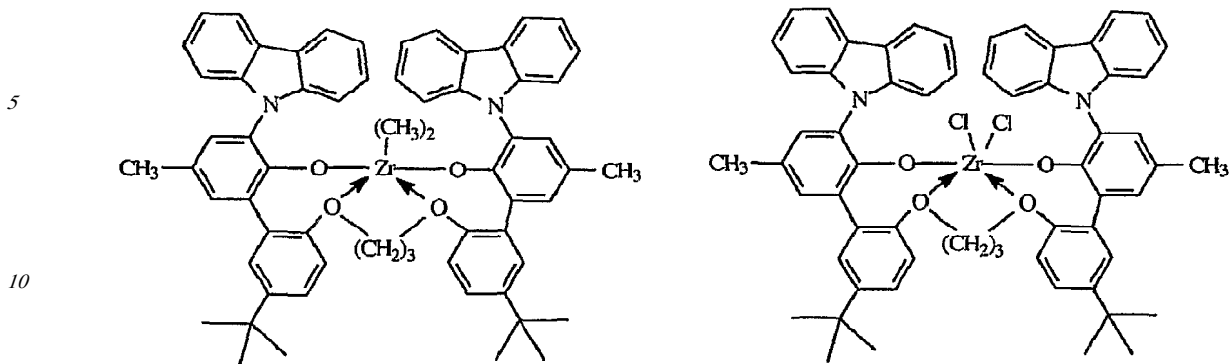


50

А7: бис((2-оксоил-3-(дibenzo-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(4-
 метил-2-феноксиметил)-транс-1,2-циклогексан цирконий (IV)
 диметил



А8: бис((2-оксоил-3-(дibenzo-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-2-
 фенокси)-1,4-бутандиил цирконий (IV) диметил



А9: бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(2-метил)пропан-2-ил)-2-фенокси)-1,3-пропандиол цирконий (IV) диметил

А10: бис((2-оксоил-3-(добензо-1Н-пиррол-1-ил)-5-(метил)фенил)-(5-(2-метил)пропан-2-ил)-2-фенокси)-1,3-пропандиол цирконий (IV) дихлорид

Условия непрерывной полимеризации

Непрерывные полимеризации в растворе проводят в регулируемом компьютером реакторе-автоклаве, снабженном внутренней мешалкой. Очищенный растворитель из смешанных алканов (Isopar™ E, доступный от ExxonMobil, Inc.), этилен, 1-октен и водород подают в реактор на 3,8 л, снабженный рубашкой для контроля температуры и внутренней термопарой. Растворитель, подаваемый в реактор, измеряют регулятором массового расхода. Диафрагменный насос переменной производительности регулирует расход растворителя и давление в реакторе. При разгрузке насоса отбирают боковой поток, чтобы обеспечить продавливающие потоки для линий впрыскивания катализатора и сокатализатора и для реакторной мешалки. Указанные потоки измеряют массовыми расходомерами и регулируют регулирующими клапанами или вручную с помощью игольчатых клапанов.

Остаточный растворитель объединяют с 1-октеном, этиленом и водородом и подают в реактор. Регулятор массового расхода используют для доставки водорода в реактор по мере необходимости. Температуру раствора растворитель/мономер регулируют с помощью теплообменника до его поступления в реактор. Этот поток поступает на дно реактора. Используемый сокатализатор представляет собой длинноцепочный борат алкиламмония, стехиометрически приблизительно соответствующий метилди(октадецил)-аммоний тетраakis(пентафторфенил)борату (MDB), объединенному с третичным компонентом, модифицированным три(изобутил)алюминием металлюмоксаном (ММАО), имеющим молярное отношение групп изобутил/метил около 1/3. Растворы компонентов катализатора отмеряют с помощью насосов и массовых расходомеров и объединяют с растворителем, продавливающим катализатор, и вводят в донную часть реактора. Реактор работает в заполненном жидкостью состоянии при избыточном давлении 500 фунт на кв. дюйм (3,45 МПа) с энергичным перемешиванием. Продукт удаляют через выпускные линии с верха реактора. Все выпускные линии из реактора прослеживают паром и изолируют. Полимеризацию прекращают добавлением небольшого количества воды в выпускную линию наряду с какими-либо стабилизаторами или другими добавками и пропускают смесь через статический миксер. Продуктовый поток затем нагревают, пропуская через теплообменник перед удалением летучих веществ. Полимерный продукт извлекают путем экструзии, используя удаляющий летучие вещества экструдер и охлаждаемый водой гранулятор.

Дополнительные подробности способа и результаты объединены в таблицах 1 и 2,

тогда как таблица 3 содержит данные о полимерах из расчетов из таблицы 2.

Таблица 1

Прогон	Комплекс металла	Расход растворителя (кг/ч)	Расход C ₂ H ₄ (кг/ч)	Расход C ₈ H ₁₆ (кг/ч)	Полипрод. (кг/ч)	H ₂ ¹ (см ³)	Превр. C ₂ H ₄ ²	T (°C)	Эфф. ³	MI	I ₁₀ /I ₂	Плотность (г/см ³)	Mw (x10 ³)	Mw/Mn
1	A1	12,7	1,68	0,91	1,84	52,1	91,6	200	1,1	0,91	11,6	0,910	72	1,99
2	A1	11,7	1,25	2,72	1,80	7,2	91,5	180	1,4	0,97	11,1	0,870	97	2,00
3	A2	13,3	1,68	0,52	1,79	46,5	93,5	190	7,6	0,94	13,0	0,911	71	2,02
4	A2	13,3	1,68	0,68	2,03	36,9	91,7	201	2,6	1,00	13,1	0,908	73	1,99
5	A2	12,7	1,25	1,84	1,84	3,0	91,2	179	2,1	0,42	18,2	0,868	109	2,52
6	A2	"	"	1,80	1,81	3,2	91,1	183	1,5	0,86	15,5	0,869	99	2,56
7	A2	"	1,91	0,11	1,79	109,9	92,5	200	3,2	0,86	14,2	0,934	66	2,02
8	A2	"	1,59	0,91	1,77	74,9	91,6	200	1,4	37,2	8,19	0,904	39	1,83
9	A2	11,0	1,77	0,68	1,83	53,9	89,6	190	4,3	1,01	12,4	0,910	79	2,21
10	A2	"	"	"	1,83	55,0	89,3	185	7,3	1,09	11,8	0,909	70	2,11
11	A2	"	"	"	1,85	54,9	89,6	175	12,0	1,01	11,9	0,908	70	2,05
12	A2	13,8	2,21	0,85	2,30	71,0	89,6	175	11,5	1,08	11,3	0,908	72	1,97
13	A2	"	"	"	2,34	75,7	89,1	165	14,4	0,96	11,6	0,909	71	2,12
14	A2	"	"	"	2,25	69,9	86,0	185	8,3	1,03	12,1	0,909	75	2,02
15	A2	"	"	0,99	2,04	86,0	80,0	185	4,6	0,99	10,8	0,910	72	2,03
16	A2	13,0	1,25	1,91	1,71	11,0	85,3	170	3,9	1,03	13,0	0,871	77	2,08

¹ расход H₂, стандарт см³/мин
² мол. процент превращения этилена в реакторе
³ эффективность, гРЕ/мкг Zr

25

Таблица 2

Прогон	Катализатор	Боратное отношение	ММАО отношение	Расход C ₈ H ₁₆ (кг/ч)	Полипр-изведенный (кг/ч)	H ₂ ¹ (см ³)	Превр. C ₂ H ₄ ²	T (°C)	Эфф. ³
17	A7	0,0	50,4	0,6	1,7	62	90,5	160	4,0
18	A8	0,0	50,3		1,7	74	90,3	160	1,0
19	A9	0,0	49,2		2,1	47	89,9	160	5,5
20	A4	1,1	4,8		1,8	73	91,4	160	1,2
21	A5	1,1	5,0	0,5	1,7	38	90,6	160	1,8
22	A6	1,1	5,0	0,6	1,9	41	90,4	160	2,1
23	A2	1,1	4,9	0,5	2,1	50	92,9	190	6,6
24	A7	0,0	50,2	0,6	2,0	53	91,7	190	2,2
25	A8	0,0	50,4		1,6	35	89,7	190	0,6
26	A9	0,0	50,4		1,9	25	92,5	190	1,8
27	A4	1,1	5,0		1,7	35	91,4	190	0,9
28	A5	1,1	4,9	0,5	"	30	87,0	190	0,3
29	A6	1,1	5,0	0,6	1,8	6	88,4	190	0,8

¹ стандарт см³/мин
² мол. процент превращения этилена в реакторе
³ эффективность, гРЕ/мкг Zr

45

Расход растворителя во всех прогонах 12,6 кг/ч, расход C₂H₄ во всех прогонах 1,7 кг/ч.

Таблица 3

Прогон	MI	I ₁₀ /I ₂	Плотность (г/см ³)	Mw	Mw/Mn
17	1,00	12,4	0,909	69,880	2,02
18	1,59	9,5	0,911	73,240	2,08
19	1,06	13,6	0,910	65,670	2,32

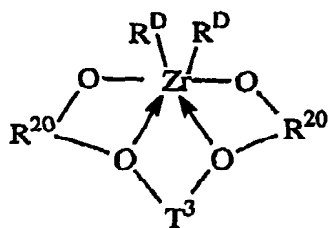
50

20	0,95	13,0	0,917	63,340	2,28
21	1,05	10,2	0,909	73,470	1,98
22	1,09	10,1	0,908	77,780	1,95
23	0,93	12,7	0,910	67,940	2,12
24	0,98	13,2	0,910	67,080	2,32
25	0,86	12,0	0,910	93,540	2,24
26	0,87	14,4	0,911	67,150	2,39
27	0,88	13,9	0,917	65,710	2,24
28	1,03	10,8	0,914	83,590	2,01
29	1,03	11,0	0,909	115,570	2,16

Приведенные выше результаты показывают, что при использовании способа по данному изобретению могут быть получены уникальные сополимеры этилен/1-октен, имеющие высокий показатель I_1/I_2 и относительно высокое внедрение сомономера.

Формула изобретения

1. Способ полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-30} α -олефинов или диолефинов в условиях непрерывной полимеризации в растворе для получения высокомолекулярного интерполимера, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение и усовершенствованную технологичность, указанный способ включает проведение полимеризации в присутствии каталитической композиции, содержащей циркониевый комплекс поливалентного простого арилоксиэфира, отвечающий формуле:



где R^{20} независимо в каждом случае представляет группу инертно замещенного арилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, указанная группа замещена в положении, соседнем со связью оксил-металл, циклическим лигандом, указанный циклический лиганд содержит от 6 до 30 атомов, не считая водород;

T^3 представляет двухвалентную углеводородную или силановую группу, имеющую от 1 до 20 атомов, не считая водород; и

R^D независимо в каждом случае представляет одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород,

где каталитическая композиция дополнительно содержит агент переноса цепи, который присутствует в реакторе в количестве, достаточном, чтобы снизить M_w полученного полимера по меньшей мере на 30% по сравнению с молекулярной массой полимера, полученного в отсутствие агента переноса цепи.

2. Способ по п.1, где полученный полимер имеет молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n менее чем 3,0.

3. Способ по п.1, где агентом переноса цепи является водород, присутствующий в количестве от 0,015 до 2,0 мол.% по отношению к этилену.

4. Способ по п.1, где степень превращения этилена составляет по меньшей мере 85 мол.%.

5. Способ по любому из пп.1-4, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую,

по существу, из этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов.

6. Способ по п.5, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую, по существу, из этилена и одного или нескольких C_{6-20} α -олефинов.

7. Способ по п.1, который проводят при температуре от 120 до 250°C для того, чтобы получить полимер, имеющий плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, индекс расплава $I_2 < 2,0$, эффективность катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла и $I_{10}/I_2 \geq 10$.

8. Способ по п.7, где агентом переноса цепи является водород, присутствующий в реакторе в количестве от 0,015 до 2 мол.% по отношению к этилену.

9. Способ по любому из пп.7-8, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую, по существу, из этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов.

10. Способ по п.9, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую, по существу, из этилена и одного или нескольких C_{6-20} α -олефинов.

11. Способ по п.7, где полимер имеет I_{10}/I_2 от 13 до 80.

12. Способ по п.1, который проводится при температуре от 120 до 250°C и эффективности катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла для того, чтобы получить полимер, имеющий плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, индекс расплава $I_2 < 5,0$, коэффициент рассеяния при 130°C менее чем 1% и $I_{10}/I_2 \geq 10$.

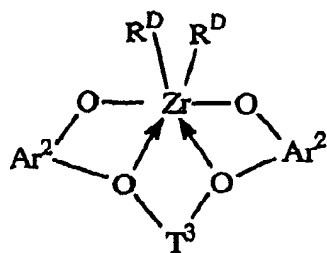
13. Способ по п.12, где агентом переноса цепи является водород, присутствующий в реакторе в количестве от 0,015 до 2 мол.% по отношению к этилену.

14. Способ по любому из пп.12-13, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую, по существу, из этилена и одного или нескольких C_{3-20} α -олефинов.

15. Способ по п.14, где полимеризуют мономерную смесь, состоящую, по существу, из этилена и одного или нескольких C_{6-20} α -олефинов.

16. Способ по п.15, который проводится при температуре от 120 до 250°C и эффективности катализатора более чем 0,5 г полимера/мкг металла для того, чтобы получить полимер, имеющий плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, индекс расплава $I_2 < 5,0$, коэффициент рассеяния при 130°C менее чем 1% и I_{10}/I_2 от 13 до 80.

17. Способ по любому из пп.1-4, где комплекс металла соответствует формуле:



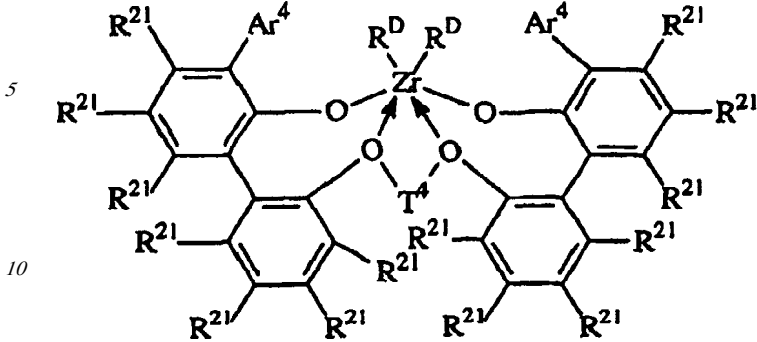
где Ar^2 независимо в каждом случае представляет алкил-, арил-, алкокси- или амино-замещенную группу фенилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, и дополнительно замещенную в положении, соседнем со связью оксил-металл, полициклической арильной группой, содержащей от 6 до 30 атомов, не считая водород;

T^3 представляет двухвалентную углеводородную мостиковую группу из от 2 до 20 атомов, не считая водород, предпочтительно двухвалентную незамещенную C_{3-6} алифатическую, циклоалифатическую или бис(алкилен)-замещенную циклоалифатическую группу; и

R^D независимо в каждом случае представляет одновалентную лигандную группу из

от 1 до 20 атомов, не считая водород.

18. Способ по п.17, где комплекс металла соответствует формуле:



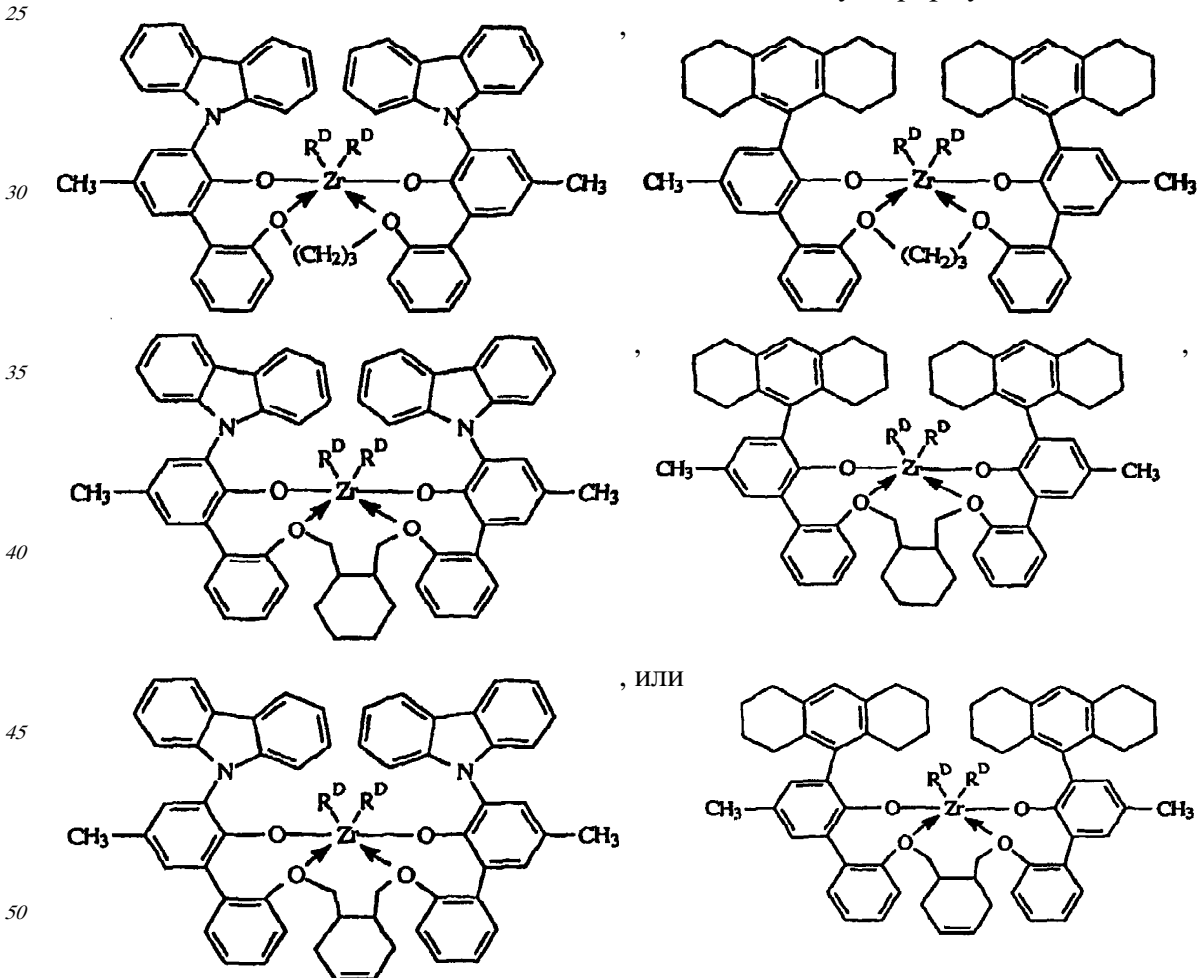
где Ar⁴ независимо в каждом случае представляет дибензо-1Н-пиррол-1-ил, нафтил, антрацен-5-ил или 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроантрацен-5-ил;

15 T⁴ независимо в каждом случае представляет пропилен-1,3-диильную группу, циклогексан-1,2-диильную группу, бис(алкилен)циклогексан-1,2-диильную группу, циклогексен-4,5-диильную группу;

20 R²¹ независимо в каждом случае представляет водород, галоген, углеводород, триуглеводородсил, триалкилсилу углеводород, алкокси или амина, включающих из вплоть до 50 атомов, не считая водород; и

R^D независимо в каждом случае представляет галоген или углеводородную или триалкилсилильную группу включающую до 20 атомов, не считая водород.

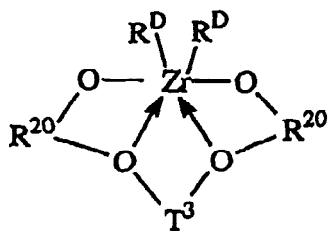
19. Способ по п.17, где комплекс металла соответствует формуле:



где R^D независимо в каждом случае представляет хлор, метил или бензил.

фенокси))-цис-4,5-циклогексендиилцирконий (IV) дибензил.

21. Способ полимеризации этилена и одного или нескольких C_{3-8} α -олефинов с использованием циркониевого комплекса поливалентного простого арилоксиэфира, отвечающий формуле:



где R^{20} независимо в каждом случае представляет группу инертно замещенного арилена из от 6 до 20 атомов, не считая водород или какие-либо атомы какого-либо заместителя, указанная группа замещена в положении, соседнем со связью оксил-металл, циклическим лигандом, указанный циклический лиганд содержит от 6 до 30 атомов, не считая водород;

T^3 представляет двухвалентную углеводородную или силановую группу, имеющую от 1 до 20 атомов, не считая водород; и

R^D независимо в каждом случае представляет одновалентную лигандную группу из от 1 до 20 атомов, не считая водород,

и активирующего сокатализатора в условиях непрерывной полимеризации в растворе при температуре от 120 до 250°C с конверсией этилена более чем 85 мол.%, характеризующийся тем, что полученный полимер имеет плотность между 0,855 и 0,950 г/см³, Mw/Mn менее чем 3,0, индекс расплава (MI) от 0,1 до 40 и

$$I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-0,188}.$$

22. Сополимер этилена и одного или нескольких C_{3-8} α -олефинов, полученный способом по п.1 или 21, имеющий плотность между 0,855 и 0,885 г/см³, Mw/Mn менее чем 3,0, индекс расплава (MI) от 0,1 до 40 и $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-0,188}$.