



(51) МПК  
*C08F 10/00* (2006.01)  
*C08F 4/646* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008112292/04, 10.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 10.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 01.09.2005 US 11/218,213

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2009 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 20.02.2011 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2005061557 A1, 07.07.2005. US 6828395 B1, 07.12.2004. WO 03/011921 A, 13.02.2003. US 2005/164875 A1, 28.07.2005. RU 2006133267 A, 20.01.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 01.04.2008

(86) Заявка РСТ:  
 US 2006/031273 (10.08.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2007/030260 (15.03.2007)

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):

**КО Чи-И (US),  
 КВАЛК Тае Хоон (US),  
 ЛИ Дунмин (US),  
 ШЕННОН Портер С. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЮНИВЕЙШН ТЕКНОЛОДЖИЗ,  
 ЭлЭлСи (US)**

## (54) КОМПОЗИЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НОСИТЕЛЕЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕСЯ УЛУЧШЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полиолефиновой композиции. Способ включает введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции, где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов

содержит: (а) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора, который представляет собой катализатор Циглера-Натта, и металлоценового компонента катализатора, представленного формулой  $\text{Sr}^A\text{Sr}^B\text{MX}_n$  и  $\text{Sr}^A(\text{A})\text{Sr}^B\text{MX}_n$ , где каждый из  $\text{Sr}^A$  и  $\text{Sr}^B$  является одинаковым или различным и является замещенным или незамещенным циклопентадиенильным кольцом, каждый из

которых связан с М; М представляет собой атом элемента из группы 4; Х выбирают из группы, состоящей из С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub> алкилов, С<sub>6</sub> арилов, С<sub>7</sub>-С<sub>12</sub> алкиларилов, фторированных С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub> алкилов, фторированных С<sub>6</sub> арилов, фторированных С<sub>7</sub>-С<sub>12</sub> алкиларилов, хлора и фтора; n равен 1 или 2; а (А) представляет собой двухвалентную мостиковую группу; и, по меньшей мере, один Х представляет собой фтор или фторированный гидрокарбонил; (b) материал носителя, который характеризуется

значением D<sub>50</sub>, меньшим чем приблизительно 30 микронов, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением D<sub>90</sub>/D<sub>10</sub>, меньшим чем приблизительно 5; и (с) активатор. Также предложены композиция нанесенного на носитель катализатора, полимер и пленка. Технический результат - способ позволяет увеличить производительность катализатора и снизить концентрацию геля в полимерном продукте. 4 н. и 16 з.п. формулы, 1 табл., 2 ил.

RU 2 4 1 2 2 0 4 C 2

RU 2 4 1 2 2 0 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C08F 10/00* (2006.01)  
*C08F 4/646* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008112292/04, 10.08.2006**

(24) Effective date for property rights:  
**10.08.2006**

Priority:

(30) Priority:  
**01.09.2005 US 11/218,213**

(43) Application published: **10.10.2009 Bull. 28**

(45) Date of publication: **20.02.2011 Bull. 5**

(85) Commencement of national phase: **01.04.2008**

(86) PCT application:  
**US 2006/031273 (10.08.2006)**

(87) PCT publication:  
**WO 2007/030260 (15.03.2007)**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**KO Chi-I (US),  
KVALK Tae Khoon (US),  
LI Dunmin (US),  
ShENNON Porter S. (US)**

(73) Proprietor(s):

**JuNIVEJShN TEKNOLODZhIZ, EhlEhlSi (US)**

**(54) COMBINATION OF CATALYSTS CONTAINING SUPPORT MATERIALS, CHARACTERISED BY IMPROVED PARTICLE SIZE DISTRIBUTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves bringing hydrogen and ethylene monomers into contact with a composition deposited on a catalyst support based on several transition metals to obtain a polyolefin composition; where the composition deposited on the catalyst support based on several transition metals contains: (a) at least two catalyst components selected from a group consisting of: non-metallocene catalyst component which is a Ziegler-Natta catalyst, and a metallocene catalyst component of formula  $Cp^A C_p^B M X_p$  and  $Cp^A(A)C_p^B M X_p$ , where each of  $Cp^A$  and  $Cp^B$  is identical or different and is unsubstituted or substituted with a cyclopentadienyl ring, each of which is bonded with M; M is an atom

of a group 4 element; X is selected from a group consisting of  $C_1-C_6$  alkyls,  $C_6$  aryls,  $C_7-C_{12}$  alkylaryls, fluorinated  $C_1-C_6$  alkyls, fluorinated  $C_6$  aryls, fluorinated  $C_7-C_{12}$  alkylaryls, chlorine and fluorine; n equals 1 or 2; (A) denotes a divalent bridging group; and at least one X denotes fluorine or fluorinated hydrocarbonyl; (b) support material which is characterised by  $D_{50}$  value less than approximately 30 micrometres, and particle size distribution characterised by ratio  $D_{90}/D_{10}$  less than approximately 5; and (c) an activator. The invention also discloses a composition deposited on the catalyst support, a polymer and a film.

EFFECT: method increases catalyst efficiency and lowers concentration of gel in the polymer product.

20 cl, 1 ex, 1 tbl, 2 dwg

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к катализаторам получения полиолефинов, а более конкретно, к нанесенным на носители катализаторам, предназначенным для использования при получении полиолефинов, которые можно применять в  
5 производстве полимерных продуктов, где нанесенный на носитель катализатор включает материал носителя, характеризующийся улучшенным распределением частиц по размерам, и где в одном желательном варианте реализации нанесенный на носитель катализатор используют для получения полиолефина в одном реакторе.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Прогресс, достигнутый в области полимеризации и катализа, в результате сделал возможным получение множества новых полимеров, обладающих улучшенными физическими и химическими свойствами, подходящими для использования в широком ассортименте превосходных продуктов и сфер применения. Что касается разработки  
15 новых катализаторов, то выбор методик полимеризации (в растворе, в суспензии, при высоком давлении или в газовой фазе), направленных на получение конкретного полимера, был значительно расширен. Кроме того, прогресс, достигнутый в области технологии полимеризации, сделал возможным создание более эффективных, высокопроизводительных и экономически более рентабельных способов.

Как и в любой новой области технологии, в частности в промышленности получения полиолефинов, небольшая экономия затрат зачастую определяет, будет ли попытка коммерческой реализации вообще возможной. Промышленность  
25 исключительно целенаправленно сфокусировалась на разработке новых и улучшенных систем катализаторов. Некоторая ее часть сфокусировалась на конструировании систем катализаторов получения новых полимеров, другая - на улучшении эксплуатационной функциональности, а намного большая ее часть - на улучшении производительности катализатора. Производительность катализатора  
30 обычно является ключевым экономическим фактором, который может сформировать или уничтожить новую коммерческую разработку в промышленности получения полиолефинов.

Мультимодальные полимеры, полученные при использовании нескольких различных типов катализаторов - биметаллических, триметаллических,  
35 квадрометаллических катализаторов и тому подобного, вызывают все более возрастающий интерес, в особенности при получении полиэтилена и других полиолефинов. Улучшение производительности катализатора представляет собой интерес также и в данном случае, поскольку с учетом значительной стоимости катализаторов на основе нескольких переходных металлов для того, чтобы  
40 оптимизировать экономическую эффективность способа, производительность должна быть настолько высокой, насколько только это будет возможным.

Еще один аспект получения полиолефинов относится к уровню содержания геля (например, видимых дефектов), присутствующего в полимерных продуктах.  
45 Полимерные продукты, в особенности пленки, которые получают при высокой концентрации геля, могут иметь ограниченную коммерческую ценность или могут не иметь ее вовсе, помимо прочего вследствие неудовлетворительных эстетики, стабильности рукавов пленки или сплошности. В соответствии с этим сведение к минимуму концентрации геля в полимерном продукте - в особенности геля такого  
50 размера, который воспринимался бы визуально, - имеет большое значение.

## КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Примером способа настоящего изобретения является способ получения

полиолефиновой композиции, включающий: введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции; где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов содержит: (а) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора и металлоценового компонента катализатора; (b) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микронов, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6; и (с) активатор.

Примером композиции катализатора настоящего изобретения является композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов, содержащая: (а) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора и металлоценового компонента катализатора; (b) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микронов, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6; и (с) активатор.

Примером полимера настоящего изобретения является полимер, полученный в способе, включающем: введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции; где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов содержит: (1) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора и металлоценового компонента катализатора; (2) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микронов, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6; и (3) активатор.

Примером пленки настоящего изобретения является пленка, полученная из полимера, который является продуктом способа, включающего: введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции; где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов содержит: (1) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора и металлоценового компонента катализатора; (2) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микронов, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6; и (3) активатор.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

Фиг. 1 иллюстрирует распределение частиц по размерам для некоторых примеров полимеров, включающих пример полимера, полученного в соответствии со способом полимеризации настоящего изобретения, вместе со сравнительными примерами.

Фиг. 2 иллюстрирует количества центров гелеобразования у некоторых полимеров, включающих полимер, полученный в соответствии со способом полимеризации настоящего изобретения, вместе со сравнительными примерами.

#### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ**

### Общие определения

В соответствии с использованием в настоящем документе при ссылке на «группы» элементов из периодической таблицы используют «новую» схему нумерации групп периодической таблицы, ту же, что и в работе CRC Handbook of Chemistry and Physics (David R. Lide ed., CRC Press 81<sup>st</sup> ed. 2000).

В соответствии с использованием в настоящем документе фразы «нанесенный на носитель катализатор на основе нескольких переходных металлов» или «композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов» относятся к композициям, которые помимо прочего включают два или более «компонента катализатора», по меньшей мере, один «активатор» и материал носителя настоящего изобретения, характеризующийся улучшенным распределением частиц по размерам. Подходящие для использования компоненты катализатора, активаторы и материалы носителей в настоящем документе описываются дополнительно.

Нанесенный на носитель катализатор на основе нескольких переходных металлов также может включать и другие компоненты (например, наполнители), и его состав не ограничивается активаторами, материалами носителей и двумя компонентами катализатора. В дополнение к содержанию материала носителя настоящего изобретения, характеризующегося улучшенным распределением частиц по размерам, нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения помимо прочего могут включать любое количество компонентов катализатора в любой комбинации, описанной в настоящем документе, а также любой активатор в любой комбинации, описанной в настоящем документе.

В соответствии с использованием в настоящем изобретении фраза «соединение катализатора» включает любое соединение, которое, будучи надлежащим образом активированным, способно катализировать полимеризацию или олигомеризацию олефинов, при этом соединение катализатора содержит, по меньшей мере, один атом элемента из группы, выбираемой в диапазоне от группы 3 до группы 12, и необязательно имеет, по меньшей мере, одну уходящую группу, связанную с ним.

В соответствии с использованием в настоящем документе фраза «уходящая группа» относится к одному или нескольким химическим фрагментам, связанным с металлсодержащим центром компонента катализатора, которые можно отщепить от компонента катализатора под действием активатора с получением, таким образом, частицы, демонстрирующей активность в отношении полимеризации или олигомеризации олефинов. Подходящие для использования активаторы дополнительно описываются далее.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «замещенный» обозначает то, что группа, следующая за данным термином, включает, по меньшей мере, один фрагмент вместо одного или нескольких водородов в любом положении, при этом фрагменты выбирают из таких групп, как радикалы галогенов (в особенности Cl, F, Br), гидроксильные группы, карбонильные группы, карбоксильные группы, аминовые группы, фосфиновые группы, алкокси-группы, фенильные группы, нафтильные группы, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильные группы, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> алкенильные группы и их комбинации. Примеры замещенных алкилов и арилов включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: ацильные радикалы, алкиламиновые радикалы, алкокси-радикалы, арилокси-радикалы, алкилтио-радикалы, диалкиламиновые радикалы, алкоксикарбонильные радикалы, арилоксикарбонильные радикалы, карбамоильные радикалы, алкил- и диалкилкарбамоильные радикалы, ацилокси-радикалы, ациламиновые радикалы, ариламиновые радикалы и их комбинации.

В соответствии с использованием в настоящем документе применяются структурные формулы, общепонятные на современном уровне техники в химии; линии («-»), используемые для представления ассоциаций между атомом металла («М»), атомы элементов из группы, выбираемой в диапазоне от группы 3 до группы 12) и лигандом или атомом лиганда (например, циклопентаденилом, азотсодержащим, кислородсодержащим, галогенсодержащим ионами, алкилом и тому подобным), а также фразы «ассоциированный с», «связанный с» и «связь» не ограничиваются представлением определенного типа химической связи, когда данные линии и фразы понимаются как обозначение «химической связи»; «химическую связь» определяют как силу притяжения между атомами, которая является достаточно сильной для того, чтобы дать возможность объединенному агрегату функционировать в виде одной единицы или «соединения».

Для данной структуры или части структуры не должна подразумеваться определенная стереохимия, если только для данной структуры этого не будет утверждаться или не будет очевидно благодаря применению широко используемых символов связи, таких как пунктирные линии и/или сплошные линии.

Если только не будет утверждаться другого, то в настоящем документе никакой вариант реализации настоящего изобретения не ограничивается степенью окисления атома металла «М», определенной далее в индивидуальных описаниях и примерах, которые последуют. Лигатирование атома металла «М» таково, что соединения, описанные в настоящем документе, являются нейтральными, если только не будет указано другого.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «бимодальный» в случае его использования для описания полимера или полимерной композиции (например, полиолефинов, таких как полиэтилен, или других гомополимеров, сополимеров или терполимеров) обозначает «бимодальное молекулярно-массовое распределение», которое понимается как имеющее наиболее широкое определение, которое специалисты в соответствующей области техники дали данному термину, как это отражается в публикациях в печати и в выданных патентах. Например, «бимодальным» полиолефином, когда данный термин используется в настоящем документе, считают одну композицию, которая включает полиолефины, характеризующиеся, по меньшей мере, одним идентифицируемым высоким молекулярно-массовым распределением, и полиолефины, характеризующиеся, по меньшей мере, одним идентифицируемым низким молекулярно-массовым распределением. В одном конкретном варианте реализации, за исключением различных молекулярных масс, высокомолекулярный полиолефин и низкомолекулярный полиолефин могут относиться по существу к одному и тому же типу полимера, например полиэтилену. В соответствии с использованием в настоящем документе термины «тримодальный», «квадромодальный» и «мультимодальный» подобным же образом должны пониматься как имеющие наиболее широкое определение, которой специалисты в соответствующей области техники дали данным терминам, как это отражается в публикациях в печати и в выданных патентах.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «производительность» обозначает массу полимера, полученного на единицу массы катализатора, использованного в способе полимеризации, (например, граммы полимера/грамм катализатора).

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «дегидратированный» понимается как имеющий наиболее широкое определение,

которое специалисты в соответствующей области техники дали данному термину при описании материалов носителей катализаторов (например, диоксида кремния), как это отражается в публикациях в печати и в выданных патентах, и включает любой материал (например, частицы носителя), из которого удалили основное количество

5 содержащейся/адсорбированной воды.  
Термины « $D_{10}$ », « $D_{50}$ » и « $D_{90}$ » в настоящем документе будут использоваться для описания распределения частиц по размерам у образца конкретного материала носителя. В соответствии с использованием в настоящем документе термин « $D_{10}$ »  
10 понимается как обозначение того, что 10% частиц в образце материала носителя имеют диаметр, меньший, чем значение  $D_{10}$ . Термин « $D_{50}$ » будет пониматься как обозначение срединного значения для размера частиц. Термин « $D_{90}$ » будет пониматься как обозначение того, что 90% частиц в образце имеют диаметр, меньший,  
15 чем значение  $D_{90}$ .

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «катализатор, содержащий металл из групп 8-10», будет пониматься как обозначение соединения катализатора, содержащего, по меньшей мере, один металл, выбираемый из групп 8-10.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «поздний  
20 переходный металл» будет пониматься как обозначение металла, выбираемого из групп 8-10.

#### **Нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов**

В соответствии с одним вариантом реализации настоящего изобретения  
25 предлагаются нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов, которые включают помимо прочего активатор, по меньшей мере, два компонента катализатора и материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микрон, и распределением частиц  
30 по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6. В определенных вариантах реализации, по меньшей мере, два компонента катализатора выбирают из группы, состоящей из неметаллоценового компонента катализатора и металлоценового компонента катализатора, - например,  
35 по меньшей мере, два компонента катализатора могут включать, по меньшей мере, два неметаллоценовых компонента катализатора или они могут включать, по меньшей мере, один металлоценовый компонент катализатора и, по меньшей мере, один неметаллоценовый компонент катализатора и так далее. Примеры подходящих для использования компонентов катализатора, активаторов и материалов носителей  
40 дополнительно представлены далее.

Подходящим для использования в нанесенных на носители катализаторах на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения может оказаться широкий ассортимент компонентов катализатора, включающих помимо прочего  
45 металлоценовые компоненты катализатора и неметаллоценовые компоненты катализатора.

Нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения можно использовать для получения полимерных продуктов, которые являются мультимодальными, например полимерные продукты могут  
50 являться, например, бимодальными, тримодальными или квадромодальными. Действительно, в определенных вариантах реализации системы нанесенных на носители катализаторов на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения могут включать пять и более компонентов катализатора. Таким образом,



в определенных вариантах реализации более высокомолекулярную смолу (например, > приблизительно 100000 а.е.м.) можно получать, например, на компоненте катализатора, который может включать титансодержащий неметаллоценовый компонент катализатора. В определенных вариантах реализации более

5  
низкомолекулярную смолу (например, < приблизительно 100000 а.е.м.) можно получать, например, на металлоценовом компоненте катализатора. В соответствии с этим полимеризация в присутствии нескольких различных компонентов катализатора может привести к получению мультимодальной полиолефиновой композиции, которая

10  
включает компоненты, характеризующиеся различной молекулярной массой.

Например, полимеризация в присутствии одного неметаллоценового компонента катализатора и одного металлоценового компонента катализатора может привести к получению бимодальной полиолефиновой композиции, которая включает

15  
низкомолекулярный компонент и высокомолекулярный компонент.

Определенные варианты реализации настоящего изобретения включают введение мономеров в контакт с неметаллоценовыми и/или металлоценовыми компонентами катализатора нанесенных на носители катализаторов на основе нескольких

20  
переходных металлов настоящего изобретения. В одном конкретном варианте реализации каждый различный компонент катализатора, который присутствует в катализаторе на основе нескольких переходных металлов, находится на одном типе носителя, или же его наносят на один тип носителя таким образом, чтобы в среднем каждая частица материала носителя включала бы каждый один компонент,

25  
выбираемый из неметаллоценовых и/или металлоценовых компонентов катализатора, которые присутствуют в катализаторе на основе нескольких переходных металлов. В еще одном варианте реализации каждый различный компонент катализатора можно наносить на носитель отдельно от других компонентов катализатора (например, в системе биметаллического катализатора металлоценовый компонент катализатора

30  
можно наносить на носитель отдельно от неметаллоценового компонента катализатора) таким образом, чтобы в среднем любая данная частица материала носителя включала бы только один компонент катализатора. В данном последнем варианте реализации каждый нанесенный на носитель катализатор можно вводить в полимеризационный реактор последовательно в любом порядке, поочередно частями

35  
или одновременно.

В одном варианте реализации настоящего изобретения сначала один компонент катализатора можно объединить с материалом носителя, а после этого нанесенный на носитель компонент катализатора можно объединить с еще одним компонентом

40  
катализатора. Например, в одном варианте реализации с материалом носителя сначала можно объединить неметаллоценовый компонент катализатора, получив нанесенную на носитель неметаллоценовую композицию; после этого нанесенную на носитель неметаллоценовую композицию можно объединить с металлоценовым компонентом катализатора, что в результате приведет к получению композиции

45  
биметаллического катализатора, характеризующейся улучшенной производительностью при использовании для получения бимодальной полиолефиновой композиции. Возможны и другие комбинации, что должны понимать специалисты в соответствующей области техники.

Могут быть использованы различные способы фиксации на носителе нескольких различных компонентов катализатора (хотя и при различных комбинациях

50  
компонентов катализатора). Пример одной общей методики получения нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов может

включать получение нанесенного на носитель неметаллоценового компонента катализатора, введение суспензии, которая содержит неметаллоценовый компонент катализатора в неполярном углеводороде, в контакт с раствором, который содержит металлоценовый компонент катализатора, который также может содержать и активатор, высушивание получающегося в результате продукта, который включает композицию нанесенного на носитель биметаллического катализатора. Специалисты в соответствующей области техники должны признать наличие и других методик получения композиций нанесенных на носители биметаллических катализаторов, а также и других композиций нанесенных на носители катализаторов на основе нескольких переходных металлов (например, тех, которые являются триметаллическими, квадрометаллическими и так далее).

### **Неметаллоценовый компонент катализатора**

В определенных вариантах реализации настоящего изобретения можно получить композицию нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов, которая включает один или несколько неметаллоценовых компонентов катализатора. В соответствии с использованием в настоящем документе термин «неметаллоценовый компонент катализатора» обозначает любой компонент катализатора, который не является ни металлоценом, ни одним из соединений катализатора металлоценового типа, идентифицированных далее. Подходящим для использования в качестве неметаллоценового компонента катализатора в настоящем изобретении может оказаться широкий спектр соединений. Примеры предпочтительных неметаллоценовых компонентов катализатора помимо прочего включают катализаторы Циглера-Натта, включающие нижеследующее, но не ограничивающиеся только этим: компоненты катализатора Циглера-Натта на основе титана или ванадия, такие как, например, галогениды, оксигалогениды или алкоксигалогениды титана и ванадия, такие как тетрахлорид титана ( $TiCl_4$ ), тетрахлорид ванадия ( $VCl_4$ ) и окситрихлорид ванадия ( $VOCl_3$ ) и алкоксиды титана и ванадия, где алкоксидный фрагмент имеет разветвленную или неразветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Другие примеры предпочтительных неметаллоценовых компонентов катализатора включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: компоненты катализатора, содержащие атомы ранних переходных металлов из групп 4 и 5, такие как галогениды гафния, циркония и ниобия. А другие примеры предпочтительных неметаллоценовых компонентов катализатора включают помимо прочего компоненты катализатора, содержащие оксид хрома или хроморганические соединения, такие как, например, оксид хрома или  $Cr(\pi\text{-аллил})_3$ , нанесенные на носитель в виде диоксида кремния или оксида алюминия. В порядке еще одного примера можно сказать, что предпочтительный неметаллоценовый компонент катализатора может включать помимо прочего оксид молибдена, нанесенный на носитель в виде оксида алюминия. Другие примеры предпочтительных неметаллоценовых компонентов катализатора помимо прочего включают компоненты катализатора, содержащие неодим и/или лантан. Дополнительные примеры предпочтительных неметаллоценовых компонентов катализатора помимо прочего включают компоненты катализатора на основе поздних переходных металлов или постметаллоценовые компоненты катализатора, в том числе те, которые являются полидентатными и содержат кислород, азот, фосфор, серу или диоксид кремния.

Как отмечалось ранее, в определенных вариантах реализации нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения могут включать неметаллоценовый компонент катализатора, который является соединением катализатора Циглера-Натта. Компоненты катализатора Циглера-Натта хорошо известны на современном уровне техники и описываются, например, в работе Ziegler Catalysts 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt and H. H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag, 1995). Примеры таких катализаторов включают те, которые содержат  $TiCl_4$  и оксиды и хлориды других таких переходных металлов. В определенных вариантах реализации нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения могут включать неметаллоценовый компонент катализатора, который является компонентом катализатора Циглера-Натта, который содержит неметаллоценовое соединение переходного металла, выбираемое из группы, состоящей из галогенидов, оксидов, оксигалогенидов, алкоксидов элементов из группы 4 и группы 5 и их смесей.

В вариантах реализации настоящего изобретения, в которых используют один или несколько неметаллоценовых компонентов катализатора, в одном варианте реализации неметаллоценовый компонент катализатора можно объединить с материалом носителя настоящего изобретения либо совместно с другим компонентом катализатора, либо без такового (например, совместно с металлоценовым компонентом катализатора или с тем же самым или другим неметаллоценовым компонентом катализатора). Неметаллоценовый компонент катализатора можно различными способами объединять с материалом носителя настоящего изобретения, размещать на нем или другим образом прикреплять к нему. В одном из данных способов суспензию материала носителя в подходящем для использования неполярном углеводородном разбавителе можно ввести в контакт с магнийорганическим соединением, которое после этого растворяется в неполярном углеводородном разбавителе суспензии с образованием раствора, из которого магнийорганическое соединение затем осаждают на носитель. Магнийорганическое соединение может быть описано формулой  $RMgR'$ , где  $R'$  и  $R$  представляют собой одинаковые или различные  $C_2-C_{12}$  алкильные группы, или  $C_4-C_{10}$  алкильные группы, или  $C_4-C_8$  алкильные группы. По меньшей мере, в одном конкретном варианте реализации магнийорганическим соединением является дибутилмагний.

В одном варианте реализации количество магнийорганического соединения, включенного в суспензию диоксида кремния, представляет собой только то количество, которое будет осаждено, физически или химически, на материал носителя настоящего изобретения, например, в результате связывания с гидроксильными группами на материале носителя, и данное количество не превышает, поскольку любой избыток магнийорганического соединения может привести к прохождению нежелательных побочных реакций. Для определения оптимального количества магнийорганического соединения могут быть использованы стандартные эксперименты. Например, магнийорганическое соединение можно добавлять к суспензии при одновременном перемешивании суспензии до тех пор, пока магнийорганическое соединение не будет зафиксировано в несущей среде растворителя. В альтернативном варианте магнийорганическое соединение можно добавлять в избытке в сопоставлении с количеством, которое будет осаждено на материале носителя, в случае чего любое неосажденное избыточное количество можно будет удалить в результате фильтрования и промывания. В одном варианте реализации количество магнийорганического соединения (моли) при расчете на

количество дегидратированного диоксида кремния (граммы) в общем случае будет находиться в диапазоне от 0,2 ммоль/грамм до 2 ммоль/грамм.

5 Суспензию, подвергнутую обработке магнийорганическим соединением, необязательно можно ввести в контакт с донором электронов, таким как тетраэтил-орто-силоксан (ТЭОС) или органический спирт R"ОН, где R" представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкильную группу, или C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкильную группу, или C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкильную группу. В одном конкретном варианте реализации R"ОН может представлять собой н-бутанол. Количество использованного органического спирта может представлять собой  
10 количество, эффективное для получения соотношения (моль/моль) R"ОН: Mg в диапазоне от 0,2 до 1,5, или от 0,4 до 1,2, или от 0,6 до 1,1, или от 0,9 до 1,1.

Суспензию (которую, как отмечалось, необязательно можно подвергнуть обработке магнийорганическим соединением и/или обработке спиртом) можно ввести в контакт с неметаллоценовым соединением переходного металла. Количество  
15 использованного неметаллоценового соединения переходного металла является достаточным для получения соотношения (моль/моль) между переходным металлом и магнием в диапазоне от 0,3 до 1,5 или от 0,5 до 0,8. После этого разбавитель можно будет удалить по обычному способу, такому как упаривание или фильтрование, до  
20 получения сухого нанесенного на носитель неметаллоценового компонента катализатора.

В вариантах реализации, в которых используют один или несколько неметаллоценовых компонентов катализатора (например, в сочетании с другими  
25 неметаллоценовыми компонентами катализатора и/или с одним или несколькими металлоценовыми компонентами катализатора), компоненты катализатора можно вводить в контакт с материалом носителя настоящего изобретения в любом порядке. В одном конкретном варианте реализации изобретения неметаллоценовый компонент катализатора сначала вводят в реакцию с материалом носителя настоящего  
30 изобретения так, как описывалось ранее, после этого данный нанесенный на носитель неметаллоценовый компонент катализатора вводят в контакт с металлоценовым компонентом катализатора.

#### **Металлоценовый компонент катализатора**

В определенных вариантах реализации настоящего изобретения можно получить  
35 нанесенный на носитель катализатор на основе нескольких переходных металлов, который включает один или несколько неметаллоценовых компонентов катализатора. В общем случае металлоценовые соединения катализатора описываются во всем объеме, например, работ 1 & 2 Metallocene-Based Polyolefins (John Scheirs & W. Kaminsky  
40 eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky in 181 Coordination Chem. Rev. 243-296 (1999) и, в частности, в связи с использованием в синтезе полиэтилена в работе 1 Metallocene-Based Polyolefins 261-377 (2000). Металлоценовые соединения катализатора, описанные в настоящем документе, включают «полусэндвичевые» и «полные  
45 сэндвичевые» соединения, имеющие один или несколько лигандов Cp (циклопентадиенил и лиганды, изообальные циклопентадиенилу), связанных, по меньшей мере, с одним атомом металла из группы, выбираемой в диапазоне от группы 3 до группы 12, и одну или несколько уходящих групп (группу), связанных, по  
50 меньшей мере, с одним атомом металла. Они также включают соединения катализатора с ограничением по геометрии, содержащие атомы металлов из групп 3, 4, 5 и 6B. Здесь и далее в настоящем документе данные соединения будут называться «металлоценами» или «металлоценовыми компонентами катализатора». В одном конкретном варианте реализации, дополнительно описанном далее, металлоценовый

компонент катализатора в случае его включения можно нанести на материал носителя настоящего изобретения и можно нанести на носитель совместно с одним или несколькими неметаллоценовыми компонентами катализатора или без таковых (в одном конкретном варианте совместно с одним или несколькими неметаллоценовыми компонентами катализатора).

Лиганды Ср обычно являются  $\pi$ -связанными и/или конденсированными кольцами (кольцом) или системами колец. Кольцо (кольца) или система (системы) колец обычно содержат атомы, выбираемые из группы, состоящей из атомов элементов из групп от 13 до 16, а говоря более конкретно, атомы, которые составляют лиганды Ср, выбирают из группы, состоящей из углерода, азота, кислорода, кремния, серы, фосфора, германия, бора и алюминия и их комбинаций, где углерод составляет, по меньшей мере, 50% от структурных компонентов колец. Говоря еще более конкретно, лиганд (лиганды) Ср можно выбирать из группы, состоящей из замещенных и незамещенных циклопентадиенильных лигандов и лигандов, изолябальных циклопентадиенилу, неограничивающие примеры которых включают циклопентадиенильную, инденильную, флуоренильную и другие структуры. Дополнительные неограничивающие примеры таких лигандов включают циклопентадиенил, циклопентафенантренил, инденил, бензинденил, флуоренил, октагидрофлуоренил, циклооктатетраенил, циклопентациклододецен, фенантринденил, 3,4-бензофлуоренил, 9-фенилфлуоренил, 8-Н-циклопент[а]аценафтиленил, 7Н-добензофлуоренил, индено[1,2-9]антрен, тиофеноинденил, тиофенофлуоренил, их гидрированные варианты (например, 4,5,6,7-тетрагидроинденил или «H<sub>4</sub>Ind»), их замещенные варианты и их гетероциклические варианты. В одном конкретном варианте реализации металлоцены, подходящие для использования в настоящем изобретении, можно выбирать из тех, которые включают одно или два (в одном более конкретном варианте реализации два) одинаковых или различных кольца Ср, выбираемые из группы, состоящей из циклопентадиенила, инденила, флуоренила, тетрагидроинденила и их замещенных вариантов.

Атом металла «М» металлоценового соединения катализатора, описанного во всем объеме описания изобретения и формулы изобретения, можно в одном варианте реализации выбирать из группы, состоящей из атомов элементов из групп от 3 до 12 и атомов элементов из группы лантаноидов; а в одном более конкретном варианте реализации выбирать из группы, состоящей из атомов элементов из групп от 3 до 10, и в еще одном более конкретном варианте реализации выбирать из группы, состоящей из Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir и Ni; а в еще одном более конкретном варианте реализации выбирать из группы, состоящей из атомов элементов из групп 4, 5 и 6, и в еще одном более конкретном варианте реализации из атомов Ti, Zr, Hf, а в еще одном более конкретном варианте реализации им может являться Zr. Степень окисления атома металла «М» в одном варианте реализации может находиться в диапазоне от 0 до +7; а в одном более конкретном варианте реализации равна +1, +2, +3, +4 или +5; и в еще одном более конкретном варианте реализации равна +2, +3 или +4. Группы, связанные с атомом металла «М», таковы, что соединения, описанные далее в формулах и структурах, являются электрически нейтральными, если только не будет указано другого. Лиганд (лиганды) Ср образует, по меньшей мере, одну химическую связь с атомом металла М до получения «металлоценового соединения катализатора». Лиганды Ср отличаются от уходящих групп, связанных с соединением катализатора, тем, что они не являются сильно подверженными реакциям замещения/отщепления.

В одном аспекте изобретения один или несколько металлоценовых компонентов катализатора изобретения описываются формулой (I):



5

где М представляет собой то, что было описано ранее; каждый Х химически связан с М; каждая группа Cr химически связана с М; а n представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 4 и равен либо 1, либо 2 в одном конкретном варианте реализации.

10

Лиганды, описываемые как Cr<sup>A</sup> и Cr<sup>B</sup> в формуле (I), могут быть одинаковыми или различными циклопентадиенильными лигандами или лигандами, изообальными циклопентадиенилу, из которых любой один или оба могут содержать гетероатомы и из которых любой один или оба могут быть замещены группой R. В одном варианте реализации Cr<sup>A</sup> и Cr<sup>B</sup> независимо выбирают из группы, состоящей из группы, состоящей из циклопентадиенила, инденила, тетрагидроинденила, флуоренила и замещенных производных каждого из них.

15

Независимо каждый из Cr<sup>A</sup> и Cr<sup>B</sup> из формулы (I) может быть незамещенным или замещенным любой одной группой заместителя R или их комбинацией.

20

Неограничивающие примеры групп заместителей R, используемых в формуле (I), а также заместителей в кольце в формулах (Va-d) включают группы, выбираемые из группы, состоящей из радикалов водорода, алкилов, алкенилов, алкинилов, циклоалкилов, арилов, ацилов, ароилов, алкокси, арилокси, алкилтиолов, диалкиламинов, алкиламидов, алкоксикарбонил, арилоксикарбонил, карбамоилов, алкил- и диалкилкарбамоилов, ацилокси, ациламинов, ароиламинов и их комбинаций.

25

Более конкретные неограничивающие примеры алкильных заместителей R, ассоциированных с формулами от (I) до (V), включают метильную, этильную, пропильную, бутильную, пентильную, гексильную, циклопентильную, циклогексильную, бензильную, фенильную, метилфенильную и трет-бутилфенильную группы и тому подобное, в том числе все их изомеры, например третичную бутильную, изопропильную и тому подобное. Другие возможные радикалы включают замещенные алкилы и арилы, такие как, например, фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил, хлорбензил и гидрокарбилзамещенные металлоидорганические радикалы, в том числе триметилсилил, триметилгермил, метилдиэтилсилил и тому подобное; и галогенкарбилзамещенные металлоидорганические радикалы, в том числе трис(трифторметил)силил, метилбис(дифторметил)силил, бромметилдиметилгермил и тому подобное; и дизамещенные радикалы бора, в том числе, например, диметилбор; и дизамещенные радикалы элементов из группы 15, в том числе диметиламин, диметилфосфин, дифениламин, метилфенилфосфин, радикалы элементов из группы 16, в том числе метокси, этокси, пропокси, фенокси, метилсульфид и этилсульфид. Другие заместители R включают олефины, такие как нижеследующие, но не ограничиваемые только ими: заместители с ненасыщенностью олефинового типа, в том числе лиганды с концевыми винильными группами, например 3-бутенил, 2-пропенил, 5-гексенил и тому подобное. В одном варианте реализации, по меньшей мере, две группы R (две соседние группы R в одном варианте реализации) соединяются с образованием структуры кольца, содержащей от 3 до 30 атомов, выбираемых из группы, состоящей из углерода, азота, кислорода, фосфора, кремния, германия, алюминия, бора и их комбинаций. Кроме того, группа R группы заместителя, такая

50

как 1-бутанил, может образовать связывающую ассоциацию с элементом М.

Неограничивающие примеры групп X включают алкилы, амины, фосфины, простые эфиры, карбоксилаты, диены, углеводородные радикалы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода; фторированные углеводородные радикалы (например, -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (пентафторфенил)), фторированные алкилкарбоксилаты (например, CF<sub>3</sub>C(O)O<sup>-</sup>), гидриды и ионы галогенов и их комбинации. Другие примеры лигандов X включают алкильные группы, такие как циклобутильный, циклогексильный, метильный, гептильный, толильный, трифторметильный, тетраметиленовый, пентаметиленовый, метилиденовый, метокси-, этокси-, пропокси-, фенокси-, бис(N-метиланилидный), диметиламидный, диметилфосфидный радикалы и тому подобное. В одном варианте реализации два и более X образуют часть конденсированного кольца или системы колец. В определенных вариантах реализации X можно выбирать из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкилов, C<sub>6</sub> арилов, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> алкиларилов, фторированных C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкилов, фторированных C<sub>6</sub> арилов, фторированных C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> алкиларилов, хлора и фтора.

В еще одном аспекте изобретения металлоценовый компонент катализатора включает те, что описываются формулой (I), где Cr<sup>A</sup> и Cr<sup>B</sup> соединяются друг с другом мостиковой связью, образованной, по меньшей мере, одной мостиковой группой (A), таким образом, чтобы структура описывалась бы формулой (II):



Данные мостиковые соединения, описываемые формулой (II), известны под наименованием «мостиковых металлоценов». Cr<sup>A</sup>, Cr<sup>B</sup>, M, X и n в формуле (II) представляют собой то, что было определено ранее в формуле (I); и где каждый лиганд Cr химически связан с M, а (A) химически связан с каждым из Cr.

Неограничивающие примеры мостиковой группы (A) включают двухвалентные углеводородные группы, содержащие, по меньшей мере, один атом элемента из групп от 13 до 16, такой как нижеследующие, но не ограничивающийся только ими: по меньшей мере, один атом, выбираемый из атомов углерода, кислорода, азота, кремния, алюминия, бора, германия и олова и их комбинаций; где гетероатом также может быть C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкил- или -арилзамещенным для удовлетворения условия нейтральной валентности. Мостиковая группа (A) также может иметь определенные ранее (для формулы (I)) группы заместителей R, в том числе радикалы галогенов и железа. Более конкретные неограничивающие примеры мостиковой группы (A) представлены C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкиленами, замещенными C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкиленами, кислородом, серой, R'<sub>2</sub>C=, R'<sub>2</sub>Si=, -Si(R')<sub>2</sub>Si(R')<sub>2</sub>-, R'<sub>2</sub>Ge=, R'P= (где «=» представляет две химические связи), где R' независимо выбирают из группы, состоящей из гидрида, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, галогенкарбила, замещенного галогенкарбила, гидрокарбилзамещенного металлоидорганического радикала, галогенкарбилзамещенного металлоидорганического радикала, дизамещенного радикала бора, дизамещенных радикалов атомов элементов из группы 15, замещенных радикалов атомов элементов из группы 16 и радикала галогена; и где два и более R' могут соединяться с образованием кольца или системы колец. В одном варианте реализации мостиковый металлоценовый компонент катализатора, описываемый формулой (II), имеет две и более мостиковые группы (A).

Другие неограничивающие примеры мостиковой группы (A) включают метилен, этилен, этилиден, пропилиден, изопропилиден, дифенилметилен, 1,2-диметилэтилен,

1,2-дифенилэтилен, 1,1,2,2-тетраметилэтилен, диметилсилил, диэтилсилил, метилэтилсилил, трифторметилбутилсилил, бис(трифторметил)силил, ди(н-бутил)силил, ди(н-пропил)силил, ди(изопропил)силил, ди(н-гексил)силил, дициклогексилсилил, дифенилсилил, циклогексилфенилсилил, трет-бутилциклогексилсилил, ди(трет-бутилфенил)силил, ди(п-толил)силил и соответствующие фрагменты, где атом Si замещен атомом Ge или C; диметилсилил, диэтилсилил, диметилгермил и диэтилгермил.

В еще одном варианте реализации мостиковая группа (A) также может быть циклической, содержащей, например, от 4 до 10 структурных компонентов кольца (в одном более конкретном варианте реализации от 5 до 7 структурных компонентов кольца). Структурные компоненты кольца можно выбирать из элементов, упомянутых ранее, из одного или нескольких элементов, выбираемых из B, C, Si, Ge, N и O в одном конкретном варианте реализации. Неограничивающими примерами структур колец, которые могут присутствовать в качестве мостикового фрагмента или его части, являются циклобутилен, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил и соответствующие кольца, в которых один или два атома углерода замещены, по меньшей мере, одним атомом, выбираемым из Si, Ge, N и O (в частности, Si и Ge). Связывающими компоновками между кольцом и группами Cr могут являться либо цис, либо транс, либо их комбинация.

Циклические мостиковые группы (A) могут быть насыщенными или ненасыщенными, и/или могут иметь одного или нескольких заместителей, и/или могут быть сконденсированы с одной или несколькими другими структурами колец. В одном варианте реализации один или несколько заместителей в случае их наличия выбирают из группы, состоящей из гидрокарбила (например, алкила, такого как метил) и галогена (например, F, Cl). Одна или несколько групп Cr, с которыми необязательно могут быть сконденсированы вышеупомянутые циклические мостиковые фрагменты, могут быть насыщенными или ненасыщенными, и их можно выбирать из группы, состоящей из тех, которые содержат от 4 до 10 (говоря более конкретно, 5, 6 или 7) структурных компонентов кольца (в одном конкретном варианте реализации выбираемых из группы, состоящей из C, N, O и S), таких как, например, циклопентил, циклогексил и фенил. Кроме того, данные структуры колец могут быть сами сконденсированы так, как, например, в случае нафтильной группы. Кроме того, данные (необязательно сконденсированные) структуры колец могут иметь одного или нескольких заместителей. Иллюстративными неограничивающими примерами данных заместителей являются гидрокарбильные (в частности, алкильные) группы и атомы галогена.

Лиганды Cr<sup>A</sup> и Cr<sup>B</sup>, описываемые формулами (I) и (II), могут быть отличными друг от друга в одном варианте реализации и могут быть одинаковыми в еще одном варианте реализации.

В еще одном другом аспекте изобретения металлоценовые компоненты катализатора включают мостиковые монолигандные металлоценовые соединения (например, моноциклопентадиенильные компоненты катализатора). В данном варианте реализации, по меньшей мере, один металлоценовый компонент катализатора является мостиковым «полусэндвичевым» металлоценом, описываемым формулой (III):



(III)



где  $\text{Cr}^A$  определен ранее и связан с М, (А) представляет собой мостиковую группу, связанную с Q и  $\text{Cr}^A$ , и где атом из группы Q связан с М, а n представляет собой целое число 0, 1 или 2. В приведенной выше формуле (III)  $\text{Cr}^A$ , (А) и Q могут образовывать систему конденсированных колец. Группы X и n в формуле (III) представляют собой то, что было определено ранее в формулах (I) и (II). В одном варианте реализации  $\text{Cr}^A$  выбирают из группы, состоящей из циклопентаденила, инденила, тетрагидроинденила, флуоренила, их замещенных вариантов и их комбинаций.

В формуле (III) Q представляет собой гетероатомсодержащий лиганд, в котором связывающий атом (атом, который связан с металлом М) выбирают из группы, состоящей из атомов элементов из группы 15 и атомов элементов из группы 16, в одном варианте реализации и выбирают из группы, состоящей из атомов азота, фосфора, кислорода или серы, в одном более конкретном варианте реализации и из азота и кислорода в еще одном более конкретном варианте реализации.

Неограничивающие примеры групп Q включают алкиламины, ариламины, меркапто-соединения, этокси-соединения, карбоксилаты (например, пивалат), карбаматы, азенил, азулен, пентален, фосфоил, фосфинимин, пирролил, пирозолил, карбазолил, борабензол и другие соединения, содержащие атомы элементов из группы 15 и группы 16, способные связываться с М.

В еще одном другом аспекте изобретения, по меньшей мере, один металлоценовый компонент катализатора может являться немостиковым «полусэндвичевым» металлоценом, описываемым формулой (IVa):



где  $\text{Cr}^A$  определяют так же, как и в случае групп Cr в (I), и он представляет собой лиганд, который связан с М; каждый Q независимо связан с М; X представляет собой уходящую группу, описанную ранее в (I); n находится в диапазоне от 0 до 3 и равен 0 или 3 в одном варианте реализации; q находится в диапазоне от 0 до 3 и равен 0 или 3 в одном варианте реализации. В одном варианте реализации  $\text{Cr}^A$  выбирают из группы, состоящей из циклопентаденила, инденила, тетрагидроинденила, флуоренила, их замещенного варианта и их комбинаций.

В формуле (IVa) Q выбирают из группы, состоящей из  $\text{ROO}^-$ ,  $\text{RO}-$ ,  $\text{R(O)-}$ ,  $-\text{NR}-$ ,  $-\text{CR}_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{CR}_3$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{SiR}_3$ ,  $-\text{PR}_2$ ,  $-\text{H}$  и замещенных и незамещенных арильных групп, где R выбирают из группы, состоящей из  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  арилов,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкиламинов,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  алкилариламинов,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкокси,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  арилокси и тому подобного. Неограничивающие примеры Q включают  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  карбаматы,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  карбоксилаты (например, пивалат),  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  аллилы и  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  гетероаллильные фрагменты.

Описывая другим образом, можно сказать, что вышеупомянутые «полусэндвичевые» металлоцены можно описать так, как в формуле (IVb), такой как описанная, например, в документе US 6,069,213:



где:

М,  $\text{Cr}^A$ , X и n представляют собой то, что было определено ранее;

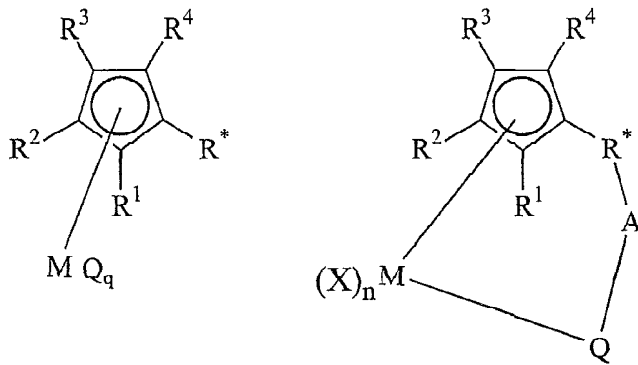
$\text{Q}_2\text{GZ}$  образует звено полидентатного лиганда (например, пивалата), где, по

меньшей мере, одна из групп Q образует связь с M, и ее определяют таким образом, чтобы каждый Q независимо был бы выбран из группы, состоящей из -O-, -NR-, -CR<sub>2</sub>- и -S-; G представляет собой либо углерод, либо кремний; а Z выбирают из группы, состоящей из R, -OR, -NR<sub>2</sub>, -CR<sub>3</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub> и гидрида, при том условии, что если Q будет представлять собой -NR-, то тогда Z будут выбирать из группы, состоящей из -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub>; и при том условии, что при помощи Z будет удовлетворено условие нейтральной валентности для Q; и где каждый R независимо выбирают из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> гетероатомсодержащих групп, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкилов, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> арилов, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> алкилариллов, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкокси и C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> арилокси; n равен 1 или 2 в одном конкретном варианте реализации; и

T представляет собой мостиковую группу, выбираемую из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкиленов, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ариленов и C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> гетероатомсодержащих групп и C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> гетероциклических групп; где каждая группа T мостиковой связью соединяется с соседними группами «Cr<sup>A</sup>M(Q<sub>2</sub>GZ)X<sub>n</sub>» и химически связана с группами Cr<sup>A</sup>;

m представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 7; n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6 в одном более конкретном варианте реализации.

Более конкретно, в еще одном аспекте изобретения, по меньшей мере, один металлоценовый компонент катализатора можно описать формулами (Va), (Vb), (Vc) и (Vd):



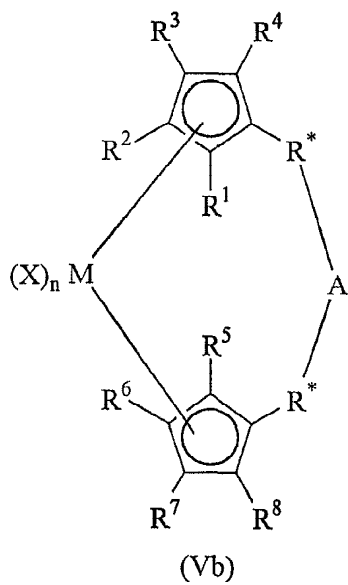
(Va-i)

(Va-ii)

5

10

15



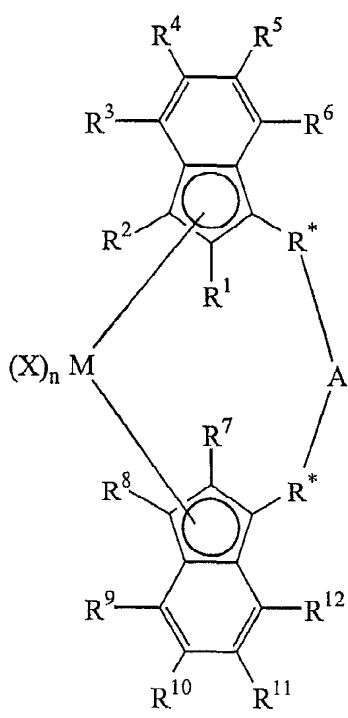
20

25

30

35

40



45

50

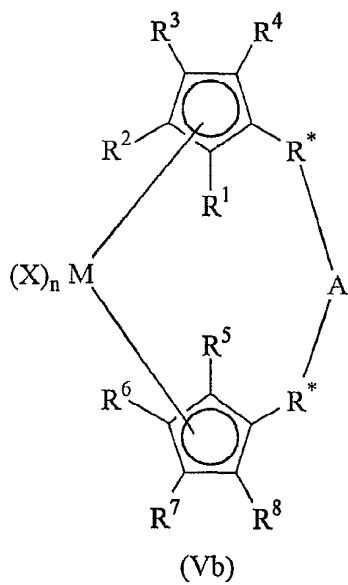
(Va-i)

(Va-ii)

5

10

15



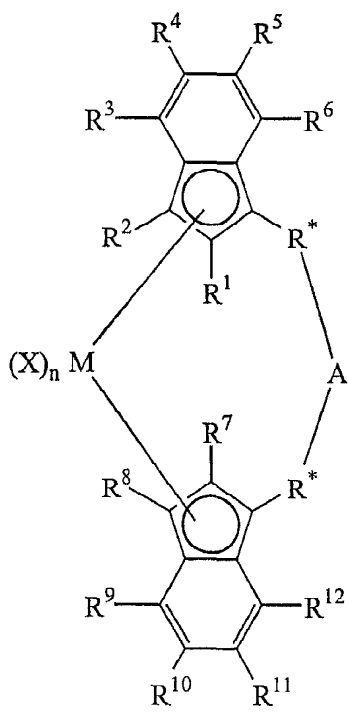
20

25

30

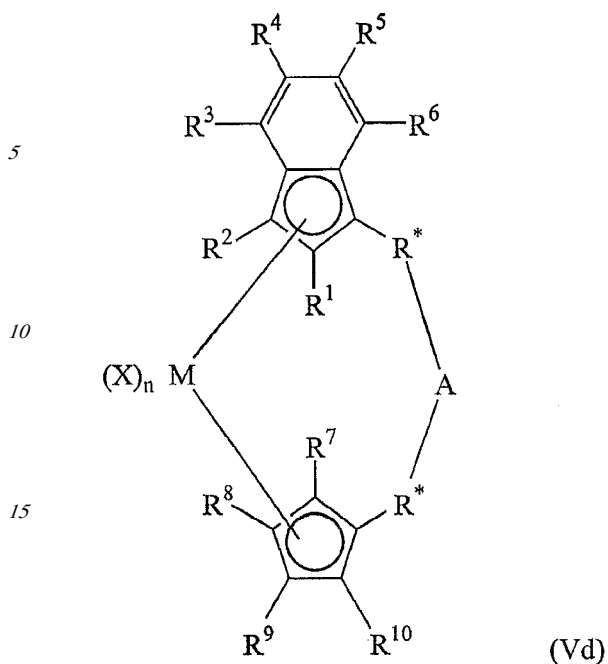
35

40



45

50



20 где в формулах от (Va) до (Vd) M выбирают из группы, состоящей из атомов элементов из группы, выбираемой в диапазоне от группы 3 до группы 12, а в одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из атомов элементов из группы, выбираемой в диапазоне от группы 3 до группы 10, и в еще

25 одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из атомов элементов из группы, выбираемой в диапазоне от группы 3 до группы 6, а в еще одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из атомов элементов из группы 4, и в еще одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из Zr и Hf; а в еще одном более конкретном варианте реализации он представляет собой Zr;

30 где Q в (Va-i) и (Va-ii) выбирают из группы, состоящей из ионов галогенов, алкилов, алкиленов, арилов, ариленов, алкокси, арилокси, аминов, алкиламинов, фосфинов, алкилфосфинов, замещенных алкилов, замещенных арилов, замещенных алкокси, замещенных арилокси, замещенных аминов, замещенных алкиламинов, замещенных фосфинов, замещенных алкилфосфинов, карбаматов, гетероаллилов, карбоксилатов (неограничивающие примеры подходящих для использования карбаматов и карбоксилатов включают триметилацетат, триметилацетат, метилацетат, п-толуат, бензоат, диэтилкарбамат и диметилкарбамат), фторированных алкилов, фторированных арилов и фторированных алкилкарбоксилатов;

40 q представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

45 где каждый R\* независимо: в одном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из гидрокарбилов и гетероатомсодержащих гидрокарбилов; а в еще одном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из алкиленов, замещенных алкиленов и гетероатомсодержащих гидрокарбилов; и в одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкиленов, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> замещенных алкиленов и C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> гетероатомсодержащих углеводородов; а в еще

50 одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкиленов; и где в еще одном варианте реализации в формулах (Vb-d) обе группы R\* идентичны;

A представляет собой то, что было описано выше для (A) в формуле (II), а говоря

более конкретно, его в одном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -NR-, =SiR<sub>2</sub>, =GeR<sub>2</sub>, =SnR<sub>2</sub>, -R<sub>2</sub>SiSiR<sub>2</sub>-, RP=, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкиленов, замещенных C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкиленов, двухвалентных C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> циклических углеводородов и замещенных и незамещенных арильных групп; а в одном более конкретном варианте реализации выбирают из группы, состоящей из C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> циклических углеводородов, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, =CR<sub>2</sub> и =SiR<sub>2</sub>; где в одном варианте реализации R выбирают из группы, состоящей из алкилов, циклоалкилов, арилов, алкокси, фторалкилов и гетероатомсодержащих углеводородов; а в одном более конкретном варианте реализации R выбирают из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкилов, замещенных фенилов, фенила и C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкокси; и в еще одном более конкретном варианте реализации R выбирают из группы, состоящей из метокси, метила, фенокси и фенила;

где A в еще одном другом варианте реализации может отсутствовать, в случае чего каждый R\* определяют так же, как и для R<sup>1</sup>-R<sup>12</sup>;

каждый X представляет собой то, что описано выше в (I);

n представляет собой целое число, находящееся в диапазоне от 0 до 4, а в еще одном варианте реализации от 1 до 3 и в еще одном другом варианте реализации равное 1 или 2; и

R<sup>1</sup>-R<sup>12</sup> независимо: выбирают из группы, состоящей из радикала водорода, радикалов галогенов, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкилов, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> алкенилов, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> арилов, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> алкиларилов, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> фторалкилов, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> фторарилов и C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> гетероатомсодержащих углеводородов и их замещенных производных в одном варианте реализации; выбирают из группы, состоящей из радикала водорода, радикала фтора, радикала хлора, радикала брома, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкилов, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> алкенилов, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> алкиларилов, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> фторалкилов, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> фторалкенилов, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> фторалкиларилов в более конкретном варианте реализации; и из радикала водорода, радикала фтора, радикала хлора, метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной, изобутильной, третичной бутильной, гексильной, фенильной, 2,6-диметилфенильной и 4-(третичный бутил)фенильной групп в еще одном более конкретном варианте реализации; где соседние группы R могут образовывать кольцо, либо насыщенное, либо частично насыщенное, либо полностью насыщенное.

Структура металлоценового компонента катализатора, описывающегося формулой (Va), может принимать множество форм, таких как те, что описываются, например, в документе US 5,703,187 и US 5,747,406, включая димерную или олигомерную структуру, такую как описанная, например, в документах US 5,026,798 и US 6,069,213.

В одном конкретном варианте реализации металлоцена, описывающегося формулой (Vd), R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> образуют систему сопряженного 6-членного углеродного кольца, которая может быть, а может и не быть замещенной.

Неограничивающие примеры металлоценовых компонентов катализатора, согласующихся с описанием в настоящем документе, включают:

- циклопентаденилцирконий-X<sub>n</sub>,
- инденилцирконий-X<sub>n</sub>,
- (1-метилинденил)цирконий-X<sub>n</sub>,
- (2-метилинденил)цирконий-X<sub>n</sub>,
- (1-пропилинденил)цирконий-X<sub>n</sub>,
- (2-пропилинденил)цирконий-X<sub>n</sub>,
- (1-бутилинденил)цирконий-X<sub>n</sub>,

- (2-бутилинденил)цирконий- $X_n$ ,  
 (метилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 тетрагидроинденилцирконий- $X_n$ ,  
 5 (пентаметилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 циклопентаденилцирконий- $X_n$ ,  
 пентаметилциклопентаденилтитан- $X_n$ ,  
 тетраметилциклопентилтитан- $X_n$ ,  
 1,2,4-триметилциклопентаденилцирконий- $X_n$ ,  
 10 диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(циклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(1,2,3-  
 триметилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 15 диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(1,2-  
 диметилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(2-  
 метилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(циклопентаденил)(инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 20 диметилсилил(2-метиленденил)(флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(3-  
 пропилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(3-трет-  
 25 бутилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилгермил(1,2-диметилциклопентаденил)(3-  
 изопропилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(1,2,3,4-тетраметилциклопентаденил)(3-  
 метилциклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 30 дифенилметилен(циклопентаденил)(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенилметилен(циклопентаденил)(инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 изопропилиденбис(циклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 изопропилиден(циклопентаденил)(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 35 изопропилиден(3-метилциклопентаденил)(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 этилиден(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 мезо-этиленбис(1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 этиленбис(1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 40 этиленбис(2-метил-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 этиленбис(2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 этиленбис(2-пропил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 этиленбис(2-изопропил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 этиленбис(2-бутил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 45 этиленбис(2-изобутил-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенил(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 50 диметилсилилбис(циклопентаденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилилбис(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилилбис(1-инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилилбис(2-метиленденил)цирконий- $X_n$ ,

- диметилсилилбис(2-пропилинденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилилбис(2-бутилинденил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенилсилилбис(2-метиленденил)цирконий- $X_n$ ,  
 5 дифенилсилилбис(2-пропилинденил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенилсилилбис(2-бутилинденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилгермилбис(2-метиленденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилилбис(тетрагидроинденил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилилбис(тетраметилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 10 диметилсилил(циклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенилсилил(циклопентадиенил)(9-флуоренил)цирконий- $X_n$ ,  
 дифенилсилилбис(инденил)цирконий- $X_n$ ,  
 циклотриметиленсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконий-  
 15  $X_n$ ,  
 циклотетраметиленсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконий-  
 $X_n$ ,  
 циклотриметиленсилил(тетраметилциклопентадиенил)(2-метиленденил)цирконий- $X_n$ ,  
 циклотриметиленсилил(тетраметилциклопентадиенил)(3-  
 20 метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 циклотриметиленсилилбис(2-метиленденил)цирконий- $X_n$ ,  
 циклотриметиленсилил(тетраметилциклопентадиенил)(2,3,5-  
 триметилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 25 циклотриметиленсилилбис(тетраметилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 диметилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(N-трет-бутиламино)титан- $X_n$ ,  
 бис(циклопентадиенил)хром- $X_n$ ,  
 бис(циклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 30 бис(н-бутилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(н-додецилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(этилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(изобутилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(изопропилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 35 бис(метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(н-октилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(н-пентилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(н-пропилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 40 бис(триметилсилилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1-этил-2-метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1-этил-3-метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 45 бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1-пропил-3-метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1-н-бутил-3-метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1-изобутил-3-метилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 50 бис(1-пропил-3-бутилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(1,3-н-бутилциклопентадиенил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(4,7-диметиленденил)цирконий- $X_n$ ,  
 бис(инденил)цирконий- $X_n$ ,





дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклопропиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклобутиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклопентиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклогексиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклогептиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклооктиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклонониламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклодециламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклоундециламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(циклододециламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(втор-бутиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(н-октиламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(н-дециламидо)титан- $X_n$ ,  
дифенилсилил(тетраметилциклопентадиенил)(н-октадециламидо)титан- $X_n$  и  
их производные,

где значение  $n$  равно 1, 2 или 3. Под «их производными» в одном варианте реализации понимаются любые продукты замещения или образования кольца, что и описанные ранее для формул (Va-d); и, в частности, продукты замены металла «М» (Cr, Zr, Ti или Hf) на атом, выбираемый из группы, состоящей из Cr, Zr, Hf или Ti; и продукты замены группы «X» на любого представителя, выбираемого из  $C_1$ - $C_5$  алкилов,  $C_6$  арилов,  $C_6$ - $C_{10}$  алкиларилов, фтора, хлора или брома.

Предусматривается, что описанные ранее металлоценовые компоненты катализатора включают их структурные или оптические или энантиомерные изомеры (рацемическую смесь) и в одном варианте реализации могут представлять собой чистый энантиомер.

В соответствии с использованием в настоящем документе сам по себе один мостиковый асимметрично замещенный металлоценовый компонент катализатора, имеющий рацемический изомер и/или мезо-изомер, не образует, по меньшей мере, двух различных мостиковых металлоценовых компонентов катализатора.

«Металлоценовый компонент катализатора», подходящий для использования в настоящем изобретении, может включать любую комбинацию любых «вариантов реализации», описанных в настоящем документе.

#### **Материалы носителей настоящего изобретения, характеризующиеся улучшенным распределением частиц по размерам**

Катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения дополнительно включают материал носителя настоящего изобретения, характеризующийся улучшенным распределением частиц по размерам. Носители, способы нанесения на носители, модифицирования и активирования носителей для одноцентровых катализаторов, таких как металлоцены, обсуждаются, например, в работе 1 Metallocene-Based Polyolefins 173-218 (J. Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000). Термины «носитель» или «несущая среда» в соответствии с использованием в настоящем документе применяются взаимозаменяющим образом и обозначают материал носителя настоящего изобретения.

Материалы носителей настоящего изобретения, характеризующиеся улучшенным распределением частиц по размерам, в общем случае характеризуются соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6. В определенных вариантах реализации материалы носителей настоящего изобретения характеризуются соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 5, а в определенных вариантах

реализации меньшим чем приблизительно 4,5. В определенных вариантах реализации материалы носителей настоящего изобретения характеризуются значением  $D_{90}$ , меньшим чем приблизительно 60 микронов, а в определенных вариантах реализации значением  $D_{90}$ , меньшим чем приблизительно 55 микронов, и в определенных вариантах реализации значением  $D_{90}$ , меньшим чем приблизительно 50 микронов, а в определенных вариантах реализации значением  $D_{90}$ , меньшим чем приблизительно 45 микронов. В определенных вариантах реализации материалы носителей настоящего изобретения характеризуются значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микронов, а в определенных вариантах реализации значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 25 микронов. В определенных вариантах реализации материалы носителей настоящего изобретения характеризуются значением  $D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 5 микронов, а в определенных вариантах реализации значением  $D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 8 микронов, и в определенных вариантах реализации значением  $D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 10 микронов. В определенных предпочтительных вариантах реализации материалы носителей настоящего изобретения характеризуются значением  $D_{50}$ , меньшим чем приблизительно 30 микронов, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим чем приблизительно 6.

Значения  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  для образца материала носителя можно рассчитать при использовании обычного коммерчески доступного анализатора размеров частиц. Пример подходящего для использования анализатора размеров частиц коммерчески доступен в компании Malvern Instruments, Ltd. из Вустершира, Великобритания, под торговым наименованием Mastersizer S long bench. Пример подходящего для использования программного обеспечения, которое можно использовать в случае вышеупомянутого анализатора размеров частиц, коммерчески доступен в компании Malvern и имеет наименование Mastersizer Series Software Version 2.19. Использование анализатора размеров частиц Malvern при получении значений  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  для конкретного образца описывается в руководстве от компании Malvern, озаглавленном «Getting Started, MAN 0101, Issue 1.3 (August 1997)», в частности, на странице 7.6, описание которого посредством ссылки включается в настоящий документ.

Неограничивающие примеры материалов, которые могут оказаться подходящими для использования в качестве материалов носителей настоящего изобретения, характеризующихся улучшенными распределениями частиц по размерам, включают неорганические оксиды и неорганические хлориды и, в частности, такие материалы, как тальк, глина, диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, диоксид циркония, оксиды железа, оксид бора, оксид кальция, оксид цинка, оксид бария, диоксид титана, гелеобразный фосфат алюминия, стеклянная дробь и полимеры, такие как поливинилхлорид и замещенный полистирол, функционализированные или сшитые органические носители, такие как полистирол-дивинилбензол-полиолефины или полимерные компаунды, и их смеси и графит в любой из его различных форм. В одном предпочтительном варианте реализации материалы носителей настоящего изобретения включают диоксид кремния. В одном в особенности предпочтительном варианте реализации материалы носителей настоящего изобретения включают синтетический аморфный диоксид кремния, характеризующийся объемом пор в диапазоне от 1,5 до 2,0 см<sup>3</sup>/г и удельной площадью поверхности в диапазоне от 280 до 350 м<sup>2</sup>/г, при этом значение  $D_{90}$  равно приблизительно 44 микронам, значение  $D_{50}$

равно приблизительно 25 микронам, а значение  $D_{10}$  равно приблизительно 10 микронам, и он коммерчески доступен в компании Ineos под торговым наименованием ES-757.

5       Использование материалов носителей настоящего изобретения, характеризующихся  
улучшенным распределением частиц по размерам, в нанесенных на носители  
катализаторах на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения,  
как представляется, обеспечивает достижение нескольких преимуществ, включающих  
помимо прочего улучшение производительности катализатора на основе нескольких  
10       переходных металлов в способах полимеризации, которые приводят к получению  
полимерных продуктов, таких как полиолефины. Кроме того, использование  
носителей настоящего изобретения в катализаторах настоящего изобретения, как  
представляется, также оказывает благоприятное влияние на показатель внешнего  
15       пленки и количество центров гелеобразования у таких полимерных продуктов. Без  
желания ограничивать себя теорией можно сказать, что, как представляется,  
улучшенное распределение частиц по размерам для носителей настоящего изобретения  
может обеспечить улучшение абсорбции активаторов (например, триметилалюминия и  
тому подобного) на катализаторе на основе нескольких переходных металлов, в  
20       частности, поскольку такая абсорбция, как представляется, зависит от площади  
удельной поверхности. В дополнение к этому, поскольку катализаторы настоящего  
изобретения включают компоненты катализатора на основе нескольких переходных  
металлов, улучшенное распределение частиц по размерам для носителей настоящего  
изобретения может привести к улучшению распределения каждого компонента  
25       (например, одного или нескольких металлоценовых компонентов катализатора и  
одного или нескольких неметаллоценовых компонентов катализатора) на  
катализаторе.

Носитель настоящего изобретения можно вводить в контакт с другими  
30       компонентами системы катализатора при использовании любого количества  
способов. В одном варианте реализации материал носителя настоящего изобретения  
вводят в контакт с активатором для получения ассоциации между активатором и  
материалом носителя, например, «связанного активатора». В еще одном варианте  
35       реализации компонент катализатора можно вводить в контакт с материалом носителя  
настоящего изобретения для получения «связанного компонента катализатора». В еще  
одном другом варианте реализации материал носителя настоящего изобретения  
можно вводить в контакт с активатором и компонентом катализатора совместно или  
с каждым из них по отдельности в любом порядке. Компоненты можно вводить в  
40       контакт по любому подходящему для использования способу, такому как с  
использованием формы раствора, суспензии или твердой формы или определенной их  
комбинации, и можно нагревать до любой желательной температуры для реализации  
желательного химического/физического превращения.

В определенных вариантах реализации настоящего изобретения материал носителя  
45       настоящего изобретения, в особенности неорганический носитель или графитовый  
носитель, можно подвергать предварительной обработке, такой как по способу  
галогенирования или по другому подходящему для использования способу, который,  
например, обеспечивает ассоциацию химических соединений с материалом носителя в  
50       результате либо химического связывания, либо ионных взаимодействий, либо другого  
физического или химического взаимодействия. В объем настоящего изобретения  
попадает соконтактирование (или «соиммобилизация») для более чем одного  
компонента катализатора и материала носителя настоящего изобретения.

Неограничивающие примеры соиммобилизации компонентов катализатора включают два и более одинаковых или различных металлоценовых компонентов катализатора, один или несколько металлоценов совместно с катализатором типа Циглера-Натта, один или несколько металлоценов совместно с хромсодержащим катализатором или катализатором типа «Phillips», один или несколько металлоценов совместно с катализатором, содержащим металл из групп 8-10, и любую из данных комбинаций с одним или несколькими активаторами. Говоря более конкретно, совместно наносимые на носители комбинации включают металлоцен А/металлоцен А; металлоцен А/металлоцен В; металлоцен/катализатор Циглера-Натта; металлоцен/катализатор, содержащий металл из групп 8-10; металлоцен/хромсодержащий катализатор; металлоцен/катализатор Циглера-Натта/катализатор, содержащий элемент из групп 8-10; металлоцен/хромсодержащий катализатор/катализатор, содержащий элемент из групп 8-10, любой вариант из данных вместе с активатором и их комбинации.

В определенных вариантах реализации настоящего изобретения материалы носителей настоящего изобретения, характеризующиеся улучшенным распределением частиц по размерам, можно подвергнуть дегидратации до использования в катализаторах на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения. Пример методики дегидратации диоксида кремния при 600°C предложен в документе US 5,525,678.

Материалы носителей настоящего изобретения можно объединять с неполярным углеводородным разбавителем для получения суспензии носителя, которую можно перемешивать и необязательно нагревать во время перемешивания.

Для получения суспензии носителя может быть использован широкий ассортимент неполярных углеводородных разбавителей, но любой выбранный неполярный углеводород предпочтительно будет оставаться в жидкой форме при всех соответствующих температурах реакции, а ингредиенты, используемые для получения неметаллоценового компонента катализатора, предпочтительно будут, по меньшей мере, частично растворимы в неполярном углеводороде. В соответствии с этим неполярный углеводородный разбавитель в настоящем документе считается «растворителем» даже несмотря на то, что в определенных вариантах реализации ингредиенты только частично растворимы в углеводороде.

Примеры подходящих для использования неполярных углеводородов включают C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> линейные или разветвленные алканы, циклоалканы и ароматику. Говоря более конкретно, неполярным алканом могут являться изопентан, гексан, изогексан, н-гептан, октан, нонан или декан; неполярный циклоалкан, такой как циклогексан; или ароматика, такая как бензол, толуол или этилбензол. Также могут быть использованы и смеси различных неполярных углеводородов.

Суспензию носителя можно нагревать как во время, так и после перемешивания частиц носителя с неполярным углеводородным растворителем, но в тот момент, когда компоненты катализатора будут объединять с суспензией носителя, температура суспензии предпочтительно будет достаточно низкой для того, чтобы ни один из катализаторов не был бы неблагоприятным образом дезактивирован. Таким образом, температуру суспензии носителя (например, суспензии диоксида кремния) предпочтительно выдерживают равной температуре, меньшей чем 90°C, например находящейся в диапазоне от 25 до 70°C или от 40 до 60°C в еще одном варианте реализации.

### **Активатор**

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «активатор»

определяют как обозначение любых соединения или комбинации соединений, нанесенных или не нанесенных на носитель, которые могут активировать соединение катализатора (например, катализатор Циглера-Натта, металлоцены, катализаторы, содержащие элементы из групп 8-10, и тому подобное) таким образом, как в результате создания из компонента катализатора катионной частицы. Обычно это включает отщепление от металлического центра компонента катализатора, по меньшей мере, одной уходящей группы (группы X в приведенных выше формулах). Таким образом, при использовании таких активаторов компоненты катализатора настоящего изобретения активируют в отношении полимеризации олефинов. Варианты реализации таких активаторов включают кислоты Льюиса, такие как циклические или олигомерные поли(гидрокарбилалюминийоксиды), производные алкилалюминия, и так называемые некоординирующие ионные активаторы («НКА») (в альтернативном варианте «ионизирующие активаторы» или «стехиометрические активаторы») или любое другое соединение, которое может превратить нейтральный металлоценовый компонент катализатора в катион металлоцена, который будет активен в отношении полимеризации олефинов.

Говоря более конкретно, в объем данного изобретения попадает использование для активирования желательных металлоценов, описанных в настоящем документе, кислот Льюиса, таких как алюмоксан (например, «MAO»), модифицированный алюмоксан (например, «ТИБАО» (тетраизобутилалюмоксан)) и производные алкилалюминия, в качестве активаторов и/или ионизирующих активаторов (нейтральных или ионных), таких как три(н-бутил)аммоний-тетраakis(пентафторфенил)бор и/или трисперфтофенилборсодержащие металлоидные предшественники. MAO и другие активаторы на основе алюминия на современном уровне техники хорошо известны. На современном уровне техники хорошо известны и ионизирующие активаторы. Активаторы могут ассоциироваться или связываться с материалом носителя настоящего изобретения либо в ассоциации с компонентом катализатора (например, металлоценом), либо отдельно от компонента катализатора так, как это описывается в работе Gregory G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization* 100(4) Chemical Reviews 1347-1374 (2000).

Неограничивающие примеры алкильных производных алюминия, которые можно использовать в качестве активаторов для соединений предшественников катализаторов, которые можно использовать в способах настоящего изобретения, включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий и тому подобное.

Примеры нейтральных ионизирующих активаторов включают тризамещенные соединения элементов из группы 13, в частности соединения тризамещенных бора, таллия, алюминия, галлия и индия и их смеси. Каждую из трех групп заместителей независимо выбирают из группы, состоящей из алкилов, алкенилов, галогена, замещенных алкилов, арилов, арилгалогенидов, алкокси и галогенидов. В одном варианте реализации три группы независимо выбирают из группы, состоящей из галогена, моно- или полициклических (в том числе галогензамещенных) арилов, алкилов и алкенильных соединений и их смесей. В еще одном варианте реализации три группы выбирают из группы, состоящей из алкенильных групп, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, алкильных групп, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, алкокси-групп, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, и арильных групп, содержащих от 3 до 20 атомов углерода (в том числе замещенных арилов), и их комбинаций. В еще одном другом варианте реализации три группы выбирают из

группы, состоящей из алкилов, имеющих от 1 до 4 углеродсодержащих групп, фенила, нафтила и их смесей. В еще одном другом варианте реализации три группы выбирают из группы, состоящей из высокогалогенированных алкилов, имеющих от 1 до 4 углеродсодержащих групп, высокогалогенированных фенилов и высокогалогенированных нафтилов и их смесей. Под термином «высокогалогенированный» подразумевается то, что, по меньшей мере, 50% водородов замещены группой галогена, выбираемой из группы, состоящей из фтора, хлора и брома.

В еще одном варианте реализации нейтральными тризамещенными соединениями элементов из группы 13 являются соединения бора. Другие подходящие для использования нейтральные ионизирующие активаторы описываются в документах US 6,399,532 B1, US 6,268,445 B1 и в работе 19 Organometallics 3332-3337 (2000) и в работе 17 Organometallics 3996-4003 (1998).

Иллюстративные неограничивающие примеры ионных ионизирующих активаторов включают соли триалкилзамещенного аммония, такие как триэтиламмоний-тетра(фенил)бор, трипропиламмоний-тетра(фенил)бор, три(н-бутил)аммоний-тетра(фенил)бор, триметиламмоний-тетра(п-толил)бор, триметиламмоний-тетра(о-толил)бор, трибутиламмоний-тетра(пентафторфенил)бор, трипропиламмоний-тетра(о,п-диметилфенил)бор, трибутиламмоний-тетра(м,м-диметилфенил)бор, трибутиламмоний-тетра(п-трифторметилфенил)бор, трибутиламмоний-тетра(пентафторфенил)бор, три(н-бутил)аммоний-тетра(о-толил)бор и тому подобное; соли N,N-диалкиланилиния, такие как N,N-диметиланилиний-тетра(фенил)бор, N,N-диэтиланилиний-тетра(фенил)бор, N,N-2,4,6-пентаметиланилиний-тетра(фенил)бор и тому подобное; соли диалкиламмония, такие как ди(изопропил)аммоний-тетра(пентафторфенил)бор, дициклогексиламмоний-тетра(фенил)бор и тому подобное; и соли триарилфосфония, такие как трифенилфосфоний-тетра(фенил)бор, три(метилфенил)фосфоний-тетра(фенил)бор, три(диметилфенил)фосфоний-тетра(фенил)бор и тому подобное и их алюминийсодержащие эквиваленты.

В еще одном другом варианте реализации можно использовать активатор, который содержит алкилалюминий в сочетании с гетероциклическим соединением. Кольцо гетероциклического соединения может содержать, по меньшей мере, один атом азота, кислорода и/или серы и в одном варианте реализации может содержать, по меньшей мере, один атом азота. Гетероциклическое соединение может включать в одном варианте реализации 4 и более структурных компонента кольца, а в еще одном варианте реализации 5 и более структурных компонентов кольца.

Гетероциклическое соединение, предназначенное для использования в качестве активатора вместе с алкилалюминием, может быть незамещенным или замещенным одной группой заместителя или их комбинацией. Примеры подходящих для использования заместителей включают галоген, алкильный, алкенильный или алкинильный радикалы, циклоалкильные радикалы, арильные радикалы, арилзамещенные алкильные радикалы, ацильные радикалы, ароильные радикалы, алкокси-радикалы, арилокси-радикалы, алкилтио-радикалы, диалкиламиновые радикалы, алкоксикарбонильные радикалы, арилоксикарбонильные радикалы, карбамоильные радикалы, алкил- или диалкилкарбамоильные радикалы, ацилокси-радикалы, ациламиновые радикалы, ароиламиновые радикалы, прямоцепные, разветвленные или циклические алкиленовые радикалы или любую их комбинацию. Группы заместителей также могут быть замещены галогенами, в частности фтором или бромом, или гетероатомами и тому подобным. Неограничивающие примеры

углеводородных заместителей включают метильную, этильную, пропильную, бутильную, пентильную, гексильную, циклопентильную, циклогексильную, бензильную или фенильную группы и тому подобное, в том числе все их изомеры, например третичную бутильную, изопропильную и тому подобное. Другие примеры заместителей включают фторметил, фторэтил, дифторэтил, иодпропил, бромгексил или хлорбензил.

В одном варианте реализации гетероциклическое соединение является незамещенным. В еще одном варианте реализации одно или несколько положений в гетероциклическом соединении замещены атомом галогена или группой, содержащей атом галогена, например галогенированной арильной группой. В одном варианте реализации галоген выбирают из группы, состоящей из хлора, брома и фтора.

Неограничивающие примеры гетероциклических соединений, которые могут оказаться подходящими для использования в качестве активаторов, включают замещенные и незамещенные пирролы, имидазолы, пиразолы, пирролины, пирролидины, пурины, карбазолы и индолы, фенилиндолы, 2,5-диметилпирролы, 3-пентафторфенилпиррол, 4,5,6,7-тетрафториндол или 3,4-дифторпирролы.

В одном варианте реализации описанное ранее гетероциклическое соединение объединяют с алкилалюминием или алюмоксаном до получения соединения активатора, которое после прохождения реакции с компонентом катализатора (например, металлоценом) приводит к получению активного катализатора полимеризации. Неограничивающие примеры производных алкилалюминия включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-*n*-гексилалюминий, три-*n*-октилалюминий, триизооктилалюминий, трифенилалюминий и их комбинации.

Другие активаторы, которые могут оказаться подходящими для использования, включают те, что описываются в документе WO 98/07515, такие как трис(2,2',2''-нонафторбифенил)фторалюминат. Настоящее изобретение дополнительно предусматривает использование комбинаций активаторов, таких как, например, алюмоксаны и ионизирующие активаторы в комбинациях. Другие подходящие для использования активаторы включают комплексы алюминия/бора, перхлораты, периодаты и иодаты, в том числе их гидраты; (2,2'-бисфенилдитриметилсиликат) лития-4ТГФ; соли силиция в комбинации с некоординирующим совместимым анионом. Кроме того, в качестве способов активирования для целей превращения нейтрального соединения катализатора металлоценового типа или его предшественника в катион металлоценового типа, способный вызывать полимеризацию олефинов, предусматриваются способы активирования, такие как использование излучения, электрохимического окисления и тому подобного. Другие активаторы или способы активирования соединения катализатора металлоценового типа описываются, например, в документах US 5849852, 5859653 и 5869723 и WO 98/32775.

В общем случае активатор и компонент (компоненты) катализатора объединяют с мольными соотношениями между активатором и компонентом (компонентами) катализатора в диапазоне в одном варианте реализации от 1000:1 до 0,1:1, а в одном более конкретном варианте реализации от 300:1 до 1:1 и в еще одном более конкретном варианте реализации от 150:1 до 1:1, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 50:1 до 1:1, где желательный диапазон может включать любую комбинацию описанных в настоящем документе любого верхнего предела мольного соотношения и любого нижнего предела мольного соотношения. Если активатор



будет представлять собой циклический или олигомерный поли(гидрокарбилалюминийоксид) (например, «МАО»), то тогда мольное соотношение между активатором и компонентом (компонентами) катализатора будет находиться в диапазоне в одном варианте реализации от 2:1 до 100000:1, а в еще одном варианте реализации от 10:1 до 10000:1 и в одном более конкретном варианте реализации от 50:1 до 2000:1. Если активатором будет являться нейтральный или ионный ионизирующий активатор, такой как боралкил и ионная соль боралкила, то тогда мольное соотношение между активатором и компонентом (компонентами) катализатора будет находиться в диапазоне в одном варианте реализации от 0,5:1 до 10:1, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 1:1 до 5:1.

#### **Способ газофазной полимеризации**

Нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения используют для получения полиолефиновых композиций. В определенных вариантах реализации настоящего изобретения, в которых используют композиции нанесенного на носитель биметаллического катализатора, данные композиции катализаторов могут быть использованы для получения бимодальных полиолефиновых композиций, например композиций, характеризующихся бимодальным молекулярно-массовым распределением; в одном конкретном варианте реализации биметаллические катализаторы, описанные в настоящем документе, могут быть использованы для получения бимодальной полиолефиновой композиции в одном полимеризационном реакторе. Как только будет получен описанный ранее нанесенный на носитель катализатор на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения, так сразу же при использовании данной композиции можно будет реализовать множество способов. В число различных подходов, которые можно использовать, включаются методики, предложенные в патенте США № 5525678, в котором данные способы модифицируют в соответствии с изобретениями, заявленными в настоящем документе. Само собой разумеется, что в зависимости от желательных композиции и свойств получаемого полимера оборудование, технологические условия, реагенты, добавки и другие материалы в конкретном способе будут меняться.

Говоря более конкретно, способы настоящего изобретения включают способ газофазной полимеризации одного или нескольких олефиновых мономеров, содержащих в одном варианте реализации от 2 до 30 атомов углерода, в одном более конкретном варианте реализации от 2 до 10 атомов углерода, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 2 до 6 атомов углерода. Изобретение является в особенности хорошо подходящим для использования при полимеризации двух и более олефиновых мономеров, выбираемых из этилена, пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1-изобутена, изобутилена и 3-метил-1-бутена.

Другие мономеры, подходящие для использования в способах изобретения, включают мономеры с ненасыщенностью этиленового типа, диолефины, содержащие от 4 до 18 атомов углерода, сопряженные или несопряженные диены, полиены, винильные мономеры и циклические олефины. Неограничивающие мономеры, подходящие для использования в изобретении, могут включать норборнен, норборнадиен, изопрен, винилбензоциклобутан, стиролы, алкилзамещенный стирол, этилиденнорборнен, дициклопентадиен и циклопентен.

В одном предпочтительном варианте реализации способов настоящего изобретения получают сополимер этилена, где с этиленом по газофазному способу полимеризуют

сосономер (включающий, по меньшей мере, один  $\alpha$ -олефин, содержащий от 4 до 15 атомов углерода, в еще одном более конкретном варианте реализации от 4 до 12 атомов углерода, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 4 до 8 атомов углерода). В еще одном варианте реализации способов изобретения этилен  
5 можно полимеризовать, по меньшей мере, вместе с двумя различными сомономерами, необязательно одним из которых может быть диен, до получения терполимера. В еще одном варианте реализации способов изобретения полимеризовать можно водород и этиленовые мономеры.

10 Обычно в способе газофазной полимеризации используют непрерывный цикл, где в одной части цикла системы реактора циркулирующий газовый поток (по-другому называемый рециркулирующим потоком или оживающей средой) нагревают в реакторе под действием тепла полимеризации. Данное тепло отводят от рециркулирующей композиции в другой части цикла при помощи системы  
15 охлаждения, внешней по отношению к реактору. В общем случае в газофазном способе получения полимеров с использованием псевдооживленного слоя газообразный поток, содержащий один или несколько мономеров, в условиях проведения реакции непрерывно циклически перепускают через псевдооживленный  
20 слой в присутствии катализатора. Газообразный поток отбирают из псевдооживленного слоя, охлаждают и отправляют обратно в реактор на рецикл в виде газа или смеси газа и жидкости. Одновременно из реактора отбирают полимерный продукт, а для замещения заподимеризованного мономера добавляют свежий мономер.

25 Для увеличения возможностей по отводу тепла из реактора необязательно можно добавлять конденсируемый инертный компонент. В определенных вариантах реализации подходящие для использования конденсируемые инертные компоненты могут включать насыщенные углеводороды, содержащие от приблизительно 4 до  
30 приблизительно 7 атомов углерода.

Давление в реакторе в случае газофазного способа может варьироваться в диапазоне в одном варианте реализации от 100 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.) (690 кПа) до 500 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.) (3448 кПа), в одном более конкретном варианте реализации от 200  
35 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.) (1379 кПа) до 400 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.) (2759 кПа), а в еще одном более конкретном варианте реализации от 250 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.) (1724 кПа) до 350 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.) (2414 кПа).

Температура в реакторе в случае газофазного способа может варьироваться в диапазоне в одном варианте реализации от 30°C до 120°C, в одном более конкретном  
40 варианте реализации от 60°C до 115°C, в еще одном более конкретном варианте реализации от 70°C до 110°C, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 85°C до 100°C или так, как это будет дополнительно представлено далее.

В одном варианте реализации изобретения способ можно реализовывать в  
45 результате введения в реактор соли в виде карбоксилата металла, такого как стеарат алюминия, или другого соединения металла и жирной кислоты и/или введения соли в виде карбоксилата металла в контакт с нанесенным на носитель катализатором на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения до ее введения в реактор.

50 В определенных вариантах реализации настоящего изобретения катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения можно активировать по любому подходящему для использования способу, известному на современном уровне техники, либо до введения в полимеризационный реактор, либо

«по месту». В одном конкретном варианте реализации систему катализатора подают в реактор в сухом состоянии (без разбавителя). В еще одном варианте реализации систему катализатора суспендируют в разбавителе (например,  $C_3$ - $C_{15}$  углеводороде), содержащем от 0,01% (масс.) до 100% (масс.) минерального масла или силиконового масла, и подают в реактор.

Газофазный способ настоящего изобретения включает введение катализаторов на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения (включающих материал носителя настоящего изобретения, характеризующийся улучшенным распределением частиц по размерам, компоненты катализатора и активаторы) в контакт с мономерами в емкости реактора желательной конфигурации для получения полиолефина. В одном варианте реализации введение в контакт может иметь место в первой емкости реактора с последующим переводом полученного полимера в другую вторую, третью и тому подобную емкость реактора для обеспечения прохождения дополнительной полимеризации, необязательно с добавлением тех же самых или отличных мономеров и необязательно с добавлением тех же самых или отличных компонентов катализатора, активаторов и тому подобного. В одном конкретном варианте реализации настоящего изобретения нанесенный на носитель катализатор на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения вводят в контакт с мономерами в одной емкости реактора (или «реакторе») с последующим выделением готовой полиолефиновой смолы.

Для реализации способов полимеризации настоящего изобретения при помощи газового хроматографа измеряют состав рециркулирующего газового потока. Парциальное давление этилена контролируемо выдерживают на уровне значения в диапазоне от приблизительно 100 фунт/дюйм<sup>2</sup> (абс.) (690 кПа (абс.)) до приблизительно 250 фунт/дюйм<sup>2</sup> (абс.) (1720 кПа (абс.)). В определенных вариантах реализации настоящего изобретения мольное соотношение между водородом и этиленом может находиться в диапазоне от приблизительно 0,007 до приблизительно 0,016.

Производное или смесь производных алкилалюминия, такие как триметилалюминий или триэтилалюминий, можно подавать в реактор с расходом в диапазоне в одном варианте реализации от 10 ч./млн (масс.) до 500 ч./млн (масс.) (расход подаваемого алкилалюминия в массовых частях на миллион частей в приведении к расходу подаваемого этилена), а в одном более конкретном варианте реализации от 50 ч./млн (масс.) до 400 ч./млн (масс.) и в еще одном более конкретном варианте реализации от 60 ч./млн (масс.) до 300 ч./млн (масс.), а в еще одном более конкретном варианте реализации от 80 ч./млн (масс.) до 250 ч./млн (масс.) и в еще одном другом варианте реализации от 75 ч./млн (масс.) до 150 ч./млн (масс.), где желательный диапазон может включать любую комбинацию любого верхнего предела и любого нижнего предела. Алкилалюминий можно описать общей формулой  $AlR_3$ , где каждый R является одинаковым или отличным и его независимо выбирают из  $C_1$ - $C_{10}$  алкилов.

Кроме того, в реактор также можно подавать воду с расходом в диапазоне в еще одном варианте реализации от 0,01 ч./млн (масс.) до 200 ч./млн (масс.) (расход подаваемой воды в массовых частях на миллион частей в приведении к расходу подаваемого этилена), а в еще одном варианте реализации от 0,1 ч./млн (масс.) до 150 ч./млн (масс.) и в еще одном другом варианте реализации от 0,5 ч./млн (масс.) до 100 ч./млн (масс.), а в еще одном другом варианте реализации от 1 ч./млн (масс.) до 60 ч./млн (масс.) и в еще одном более конкретном варианте реализации от 5 ч./млн (масс.)

до 40 ч./млн (масс.), где желательный диапазон может включать любую комбинацию описанных в настоящем документе любого верхнего предела и любого нижнего предела.

5 В систему рециркулирующего газа необязательно можно подавать кислород. В определенных вариантах реализации кислород необязательно можно подавать в систему рециркулирующего газа с расходом величиной в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 1,0 ч./млн (масс.) в приведении к расходу подаваемого этилена. Кислород может служить в качестве средства против  
10 обрастания и может уменьшать или устранять обрастание, например, в охладителе рециркулирующего газа или на распределительной пластине псевдооживленного слоя. В качестве необязательных средств против обрастания необязательно могут быть использованы и другие соединения.

#### 15 **Бимодальный полимерный продукт и пленки, полученные из него**

15 Полимеры, полученные по способам, описанным в настоящем документе, с использованием нанесенных на носители катализаторов на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения, описанных в настоящем документе, можно использовать в широком ассортименте продуктов и областей применения при  
20 конечном использовании, таких как пленки, трубы и трубки, кабельное покрытие и другие области применения. Полимеры, полученные по способам изобретения, включают линейный полиэтилен низкой плотности, эластомеры, пластомеры, полиэтилены высокой плотности, полиэтилены средней плотности и полиэтилены низкой плотности.

25 Полимеры, которые можно получить при использовании описанных способов, могут обнаруживать широкий ассортимент составов, характеристик и свойств. По меньшей мере, одно из преимуществ нанесенных на носитель катализаторов на основе нескольких металлов настоящего изобретения заключается в том, что используемые  
30 способы можно разработать соответствующими получению полимерной композиции, обладающей желательным набором свойств. Например, предусматривается, что в определенных вариантах реализации, в которых нанесенные на носители катализаторы на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения будут включать биметаллические катализаторы, можно будет получить полимеры,  
35 обладающие теми же самыми свойствами, что и бимодальные полимерные композиции в документе US 5,525,678.

Полимеры, полученные по способам настоящего изобретения, обычно полимеры на этиленовой основе, характеризуются плотностью, находящейся в диапазоне в одном  
40 варианте реализации от 0,860 г/см<sup>3</sup> до 0,970 г/см<sup>3</sup>, в одном более конкретном варианте реализации от 0,880 г/см<sup>3</sup> до 0,965 г/см<sup>3</sup>, в еще одном более конкретном варианте реализации от 0,900 г/см<sup>3</sup> до 0,960 г/см<sup>3</sup>, в еще одном более конкретном варианте реализации от 0,905 г/см<sup>3</sup> до 0,955 г/см<sup>3</sup>, в еще одном более конкретном варианте  
45 реализации от 0,910 г/см<sup>3</sup> до 0,955 г/см<sup>3</sup>, в еще одном более конкретном варианте реализации, большей чем 0,915 г/см<sup>3</sup>, в еще одном более конкретном варианте реализации, большей чем 0,920 г/см<sup>3</sup>, а в еще одном более конкретном варианте реализации, большей чем 0,925 г/см<sup>3</sup>. В еще одном варианте реализации полимеры,  
50 полученные по способам настоящего изобретения, характеризуются плотностью в диапазоне от приблизительно 0,940 г/см<sup>3</sup> до приблизительно 0,960 г/см<sup>3</sup>.

Полимеры, полученные при использовании нанесенных на носители катализаторов на основе нескольких переходных металлов и способов изобретения, характеризуются

насыпной плотностью в диапазоне в одном варианте реализации от 0,350 до 0,900 г/см<sup>3</sup>, а в еще одном варианте реализации от 0,420 до 0,800 г/см<sup>3</sup> и в еще одном другом варианте реализации от 0,430 до 0,500 г/см<sup>3</sup>, а в еще одном другом варианте реализации от 0,440 до 0,60 г/см<sup>3</sup>, где желательный диапазон может включать описанные в настоящем документе любой верхний предел насыпной плотности и любой нижний предел насыпной плотности.

Полимеры, полученные по способам настоящего изобретения, характеризуются молекулярно-массовым распределением (например, соотношением между среднемассовой молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой ( $M_w/M_n$ )) в диапазоне в одном варианте реализации от 5 до 100, в одном более конкретном варианте реализации от 10 до 80, в еще одном более конкретном варианте реализации от 15 до 60, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 20 до 50.

Полимеры, полученные по описанным способам, характеризуются индексом расплава (ИР) ( $I_2$  согласно измерениям в соответствии с документом ASTM D-1238, 190/2,16) в диапазоне в одном варианте реализации от 0,01 дг/мин до 100 дг/мин, в одном более конкретном варианте реализации от 0,01 дг/мин до 50 дг/мин, в еще одном более конкретном варианте реализации от 0,02 дг/мин до 20 дг/мин, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 0,03 дг/мин до 2 дг/мин и в еще одном более конкретном варианте реализации от 0,03 дг/мин до 1 дг/мин, где желательный диапазон может включать любую комбинацию любого верхнего предела  $I_2$  и любого нижнего предела  $I_2$ .

Полимеры, полученные по способу изобретения, характеризуются значением ИРВН (индекса расплава при высокой нагрузке) ( $I_{21}$  согласно измерениям в соответствии с документом ASTM-D-1238, 190/21,6), которое находится в диапазоне в одном варианте реализации от 0,01 до 50 дг/мин, а в еще одном варианте реализации от 0,1 до 30 и в еще одном более конкретном варианте реализации от 0,5 до 20, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 3 до 15 и в одном предпочтительном варианте реализации от приблизительно 4 до приблизительно 15, а в еще одном предпочтительном варианте реализации от 5 до 15, где желательный диапазон представляет собой любую комбинацию любого верхнего предела  $I_{21}$  и любого нижнего предела  $I_{21}$ .

Полимеры, полученные по описанным способам, характеризуются соотношением индексов расплава (СИР, или  $I_{21}/I_2$ ) в диапазоне в одном варианте реализации от 20 до 500, в одном более конкретном варианте реализации от 30 до 300, а в еще одном более конкретном варианте реализации от 60 до 200 и в еще одном более конкретном варианте реализации от приблизительно 70 до приблизительно 200. Говоря другими словами, полимеры, полученные по описанным способам, характеризуются соотношением индексов расплава, в одном варианте реализации большим чем 40, в одном более конкретном варианте реализации большим чем 50, в еще одном более конкретном варианте реализации большим чем 60, в еще одном более конкретном варианте реализации большим чем 65, а в еще одном более конкретном варианте реализации большим чем 70.

Полимеры, полученные в определенных вариантах реализации настоящего изобретения, могут характеризоваться определенным средним размером частиц или СРЧ (определенным при использовании стандартных сит) в диапазоне, в одном варианте реализации большим чем 150 микронов, и заключенном в пределах в одном более конкретном варианте реализации от 150 до 2000 микронов, а в еще одном

другом варианте реализации от 150 до 1000 микронов и в еще одном более конкретном варианте реализации от 300 до 800 микронов. Мелкие частицы (например, частицы, имеющие размер, меньший чем 125 мкм) обычно присутствуют в количестве, меньшем чем 5% (масс.), или меньшем чем 4% (масс.), или меньшем чем 3% (масс.).

5 Гранулы полимерного материала получают по способам получения полимерных продуктов, описанным в настоящем документе. С полимерными продуктами необязательно можно смешивать одну или несколько добавок. В определенных предпочтительных вариантах реализации полимеры настоящего изобретения можно 10 подвергать перемешиванию и/или совместному экструдированию с любым другим полимером. Неограничивающие примеры других полимеров включают линейные полиэтилены низкой плотности, полученные при использовании обычного катализа Циглера-Натта и/или катализа металлоценового типа, эластомеры, пластомеры, 15 полиэтилен высокого давления и низкой плотности, полиэтилены высокой плотности и тому подобное.

Что касается физического способа получения смеси полимеров и одной или нескольких добавок (где данные одна или несколько добавок, как отмечалось ранее, могут включать другие полимеры), то перемешивание предпочтительно проводят в 20 достаточной степени, обеспечивающей получение однородной смеси до преобразования в конечный продукт. Один способ перемешивания добавок с полиолефином заключается во введении компонентов в контакт в опрокидывающемся барабанном смесителе или в другом устройстве физического перемешивания, при этом полиолефин находится в форме гранул реактора. За этим при необходимости может 25 следовать перемешивание в расплаве в экструдере. Еще один способ перемешивания компонентов заключается в перемешивании в расплаве продукта реактора и добавок, проводимом непосредственно в экструдере, смесителе Brabender или любых других устройствах перемешивания в расплаве, предпочтительно в экструдере. Примеры 30 подходящих для использования экструдеров включают те, что изготавливают в компании Farrel and Kobe. Плотность, реологические и другие свойства полимерных композиций настоящего изобретения, описанных в примерах, измеряют после перемешивания добавок с полимерными композициями, одновременно не предполагая, что это повлияет на измеренные свойства полимерных композиций 35 настоящего изобретения, описанных в настоящем документе.

Неограничивающие примеры добавок включают технологические добавки, такие как фторэластомеры, полиэтиленгликоли и поликапролактоны, антиоксиданты, зародышеобразователи, акцепторы кислот, пластификаторы, стабилизаторы, 40 антикоррозионные добавки, пенообразователи, другие поглотители ультрафиолетового излучения, такие как антиоксиданты, обрывающие реакционные цепи, и тому подобное, гасители, антистатики, добавки, понижающие трение, пигменты, красители и наполнители и отвердители, такие как пероксид.

В частности, в полимерных продуктах настоящего изобретения антиоксиданты и 45 стабилизаторы, такие как органические фосфиты, пространственно затрудненные амины и фенольные антиоксиданты, могут присутствовать в диапазоне в одном варианте реализации от 0,001 до 2% (масс.), а в еще одном варианте реализации от 0,01 до 1% (масс.) и в еще одном другом варианте реализации от 0,05 до 0,8% (масс.); 50 говоря другими словами, в диапазоне от 1 до 5000 ч./млн (масс.) в приведении к совокупной полимерной композиции, а в одном более конкретном варианте реализации от 100 до 3000 ч./млн. Неограничивающими примерами органических фосфитов, которые являются подходящими для использования, являются трис(2,4-ди-

трет-бутилфенил)фосфит (IRGAFOS 168) и ди(2,4-ди-трет-бутилфенил)пентаэритритдифосфит (ULTRANOX 626). Неограничивающие примеры пространственно затрудненных аминов включают поли[2-N,N'-ди(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)гександиамин-4-(1-амино-1,1,3,3-тетраметилбутан)симтриазин] (CHIMASORB 944); бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацинат (TINUVIN 770). Неограничивающие примеры фенольных антиоксидантов включают пентаэритритилтетраакис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (IRGANOX 1010); 1,3,5-три(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)изоцианурат (IRGANOX 3114); трис(нонилфенил)фосфит (ТНФФ); и октадецил-3,5-ди(трет)бутил-4-гидрокси гидроциннамат (IRGANOX 1076); другие добавки включают такие добавки, как стеарат цинка и олеат цинка.

В полимерные продукты настоящего изобретения необязательно также можно включать и наполнители. Наполнители могут присутствовать в количестве в диапазоне в одном варианте реализации от 0,01 до 5% (масс.), а в еще одном варианте реализации от 0,1 до 2% (масс.) при расчете на массу композиции и в еще одном другом варианте реализации от 0,2 до 1% (масс.), а наиболее предпочтительно от 0,02 до 0,8% (масс.). Желательные наполнители включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: диоксид титана, карбид кремния, диоксид кремния (и другие оксиды в виде оксидов кремния, осажденных или нет), оксид сурьмы, карбонат свинца, цинковые белила, литопон, циркон, корунд, шпинель, апатит, порошкообразные бариты, сульфат бария, магнезит, технический углерод, ацетиленовая сажа, доломит, карбонат кальция, тальк и производные гидротальцита, содержащие ионы Mg, Ca или Zn совместно с Al, Si или Fe и CO<sub>3</sub> и/или HPO<sub>4</sub>, гидратированные или нет; кварцевая мука, хлористоводородный карбонат магния, стекловолокно, глины, оксид алюминия и другие оксиды и карбонаты металлов, гидроксиды металлов, хромсодержащие, фосфорсодержащие и бромированные антипирены, триоксид сурьмы, диоксид кремния, силикон и их смеси. Данные наполнители, в частности, могут включать любые другие наполнители и пористые наполнители и носители, известные на современном уровне техники.

В совокупности наполнители, антиоксиданты и другие такие добавки предпочтительно присутствуют в полиэтиленовых композициях настоящего изобретения в количестве, меньшем чем 2% (масс.), предпочтительно меньшем чем 1% (масс.), а наиболее предпочтительно меньшем чем 0,8% (масс.), при расчете на массу совокупной композиции.

Полимеры, полученные по способу изобретения, и их смеси являются подходящими для использования в таких операциях формования, как экструдирование и совместное экструдирование пленки, листа, трубы и волокна, а также раздувное формование, литьевое формование и центробежное формование. Пленки включают формуемые в результате совместного экструдирования или ламинирования пленки, полученные по способам экструдирования с раздувом или экструдирования через щелевую экструзионную головку и подходящие для использования в качестве термоусаживающейся пленки, липкой пленки, саморастягивающейся пленки, герметизирующих пленок, ориентированных пленок, упаковки для закусок, прочных мешков для тяжелых грузов, пакетов для бакалейных товаров, упаковки для запеченных и замороженных продуктов питания, оболочек кабелей и проводов, упаковки медицинского назначения, облицовок промышленного назначения, мембран и тому подобного в областях применения, включающих и не включающих попадание в контакт с продуктами питания. Получение волокон включает операции формования

волокна по способам прядения из расплава, прядения из раствора и аэродинамического формования из расплава в целях использования волокна в тканой или нетканой форме для изготовления фильтров, материалов пленок, предметов одежды медицинского назначения, геотекстилей и тому подобного. Экструдированные изделия включают трубки медицинского назначения, покрытия для проводов и кабелей, геомембраны и противofильтрационные облицовки водоемов. Формованные изделия включают одно- и многослойные конструкции в форме бутылок, резервуаров, больших пустотелых изделий, жестких контейнеров для продуктов питания и игрушек и тому подобного.

Говоря более конкретно, полимеры, полученные по способам настоящего изобретения, являются подходящими для использования при получении пленок. Пленки могут иметь любые желательные толщину или состав при толщине, попадающей в диапазон в одном варианте реализации от 1 до 100 микронов, а в одном более конкретном варианте реализации от 2 до 50 микронов и в еще одном более конкретном варианте реализации от 5 до 30 микронов, а в наиболее предпочтительном варианте реализации от 5 до 25 микронов; и содержать сополимеры в одном варианте реализации этилена и  $C_3$ - $C_{10}$  олефина, в одном конкретном варианте реализации этилена и  $C_3$ - $C_8$   $\alpha$ -олефинов, а в еще одном более конкретном варианте реализации этилена и  $C_4$ - $C_6$   $\alpha$ -олефинов. Смолы, используемые для получения пленок, можно перемешивать с другими добавками, такими как пигменты, антиоксиданты, наполнители и тому подобное, что известно на современном уровне техники, до тех пор, пока они не будут мешать реализации желательных свойств пленки.

Пленки, которые можно изготовить из полимеров, полученных по способам настоящего изобретения, могут характеризоваться в одном варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 100, а в еще одном варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 60, и в еще одном варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 50, а в еще одном другом варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 40, и в еще одном другом варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 30, а в еще одном другом варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 20, и в наиболее предпочтительном варианте реализации количеством центров гелеобразования, меньшим чем 10. В соответствии с использованием в настоящем документе «количество центров гелеобразования» определяют как совокупное количество центров гелеобразования, имеющих размер, больший чем 300 мкм, на один квадратный метр 25-микронной пленки. Определение количества центров гелеобразования для конкретного полимерного продукта в настоящем документе дополнительно описывается далее.

Используя альтернативное описание, можно сказать, что пленки могут характеризоваться показателем внешнего вида пленки («числом ПВВП»), в одном варианте реализации большим чем +20, в еще одном варианте реализации большим чем +30, а в еще одном другом варианте реализации большим чем +40. «Показатель внешнего вида пленки» представляет собой характеристику, получаемую по способу внутреннего испытания, в котором смолу экструдировать в соответствии со стандартными рабочими инструкциями, а получающуюся в результате пленку подвергают визуальному осмотру для выявления дефектов поверхности. Пленку сопоставляют с эталонным набором стандартных пленок и на основании оценки оператора ей присваивают величину показателя ПВВП. Данную оценку проводит



оператор, имеющий значительный практический опыт. Эталонные пленки для определения величины ПВВП доступны в диапазоне от -50 до +50. Величины показателя ПВВП, равные +20 и лучше, потребителями рассматриваются как коммерчески приемлемые.

5 В определенных вариантах реализации настоящего изобретения, в которых полимеры, полученные по способам полимеризации настоящего изобретения, используют для изготовления пленок, получающиеся в результате гранулированные полимерные композиции настоящего изобретения, содержащие или не содержащие  
10 добавки, подвергают переработке при использовании любых подходящих для использования способов формования пленок: получение пленок в результате экструдирования с раздувом или экструдирования через щелевую экструзионную головку и все способы формования пленок с получением, например, одноосной или  
15 двухосной ориентации, такие как описанные в работе PLASTICS PROCESSING (Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986). В одном в особенности предпочтительном варианте реализации полимерные композиции настоящего изобретения можно формовать в пленки, такие как описанные в работе FILM EXTRUSION MANUAL, PROCESS, MATERIALS, PROPERTIES (TAPPI, 1992). Говоря еще более конкретно, пленками  
20 настоящего изобретения могут являться пленки, полученные по способу экструдирования с раздувом, способ получения которых в общем случае описывается, например, в работе FILM EXTRUSION MANUAL, PROCESS, MATERIALS, PROPERTIES p.16-29.

25 Для получения пленок настоящего изобретения может быть использован любой экструдер, подходящий для экструдирования ПЭВП (с плотностью, большей чем 0,940 грамм/см<sup>3</sup>) и функционирующий в любых условиях, желательных для использования в случае полиэтиленовых композиций, описанных в настоящем документе. Такие  
30 экструдеры специалистам в соответствующей области техники известны. Такие экструдеры включают те из них, которые характеризуются диаметрами шнека в диапазоне в одном варианте реализации от 30 до 150 мм, а в еще одном варианте реализации от 35 до 120 мм и демонстрируют производительность в диапазоне в одном варианте реализации от 100 до 1500 фунт/час, а в еще одном варианте  
35 реализации от 200 до 1000 фунт/час. В одном варианте реализации используют экструдер с нарезной зоной питания. Экструдер может характеризоваться соотношением L/D в диапазоне в одном варианте реализации от 80:1 до 2:1, а в еще одном варианте реализации от 60:1 до 6:1 и в еще одном другом варианте реализации от 40:1 до 12:1, а в еще одном другом варианте реализации от 30:1 до 16:1.

40 Могут быть использованы однослойная или многослойная экструзионные головки. Используют в одном варианте реализации однослойную экструзионную головку с размерами в диапазоне от 50 до 200 мм, а в еще одном варианте реализации однослойную экструзионную головку с размерами в диапазоне от 90 до 160 мм и в еще  
45 одном другом варианте реализации однослойную экструзионную головку с размерами в диапазоне от 100 до 140 мм, при этом экструзионная головка характеризуется номинальным размером щели экструзионной головки в диапазоне в одном варианте реализации от 0,6 до 3 мм, а в еще одном варианте реализации от 0,8 до 2 мм и в еще одном другом варианте реализации от 1 до 1,8 мм, где желательную экструзионную  
50 головку можно описать при использовании любой комбинации любых вариантов реализации, описанных в настоящем документе. В одном конкретном варианте реализации конкретные выгодные пропускные способности, заявленные в настоящем документе, выдерживают в 50-миллиметровом экструдере с нарезной зоной питания, в

одном конкретном варианте реализации характеризующемся величиной LID 21:1.

Температура по зонам экструдера, во вкладыше и теплоснимателе экструдера находится в диапазоне в одном варианте реализации от 150°C до 230°C, а в еще одном варианте реализации от 160°C до 210°C и в еще одном другом варианте реализации от 170°C до 190°C. Температура в экструзионной головке находится в диапазоне в одном варианте реализации от 160°C до 250°C, а в еще одном варианте реализации от 170°C до 230°C и в еще одном другом варианте реализации от 180°C до 210°C.

Для облегчения лучшего понимания настоящего изобретения представлены следующие далее примеры, включающие некоторые примеры вариантов реализации. Такие примеры никоим образом не должны восприниматься в качестве ограничения или определения объема изобретения.

## ПРИМЕРЫ

### Пример 1

В следующем далее примере получали три образца нанесенных на носители катализаторов на основе нескольких переходных металлов. Два образца являются сравнительными образцами, в то время как один образец представляет собой нанесенный на носитель катализатор на основе нескольких переходных металлов настоящего изобретения. Конкретные свойства образцов продемонстрированы в Таблице 1.

#### *Получение сравнительного образца катализатора 1*

Сравнительный образец катализатора (называемый в настоящем документе сравнительным образцом композиции катализатора № 1) получали следующим образом. Приблизительно 2000 фунтов безводного изогексана переносили в продуваемую азотом, перемешиваемую и оснащенную рубашкой реакционную емкость. Температуру рубашки устанавливали равной 54°C.

Применяли обычно используемый диоксид кремния (диоксид кремния Davison 955), который обычно обладает следующими далее свойствами:

Средний размер частиц:	40 микронов
Удельная площадь поверхности:	300 м <sup>2</sup> /грамм
Пористость:	1,6 см <sup>3</sup> /грамм
D <sub>10</sub> :	10 микронов
D <sub>50</sub> :	40 микронов
D <sub>90</sub> :	90 микронов
D <sub>90</sub> /D <sub>10</sub> :	9,0

Обычно используемый диоксид кремния высушивали в атмосфере азота при 875°C. После этого приблизительно 750 фунтов дегидратированного обычно используемого диоксида кремния объединяли с безводным изогексаном при одновременном постоянном перемешивании. Как только суспензия диоксида кремния и гексана достигала температуры, равной приблизительно 40°C, так сразу же к суспензии в течение периода времени продолжительностью в 35 минут добавляли приблизительно 525 фунтов раствора дибутилмагния в гептане с концентрацией 15% (масс.) (поставляемого компанией FMC Corporation). После этого суспензию перемешивали в течение еще 60 минут при 54°C.

Бутанол (41,1 фунта) разбавляли изогексаном до получения раствора с концентрацией 65% (масс.). Данный предварительно разбавленный раствор бутанола в изогексане в течение 30 минут добавляли в емкость, содержащую суспензию, а после этого суспензию выдерживали в течение 60 минут при температуре 54°C при

одновременном постоянном перемешивании.

Тетрахлорид титана (61,5 фунта) разбавляли изогексаном до получения раствора с концентрацией 70% (масс.). После этого данный предварительно разбавленный раствор тетрахлорида титана в изогексане в течение 45 минут добавляли в емкость, содержащую суспензию. После добавления раствора суспензии давали возможность отстояться в течение 60 минут при температуре 54°C.

После этого к суспензии добавляли смесь MAO-металлоцен. Данную смесь получали в отдельной продуваемой азотом и перемешиваемой емкости. Сначала в данную емкость при комнатной температуре подавали приблизительно 975 фунтов раствора метилалюмоксана (MAO) в толуоле с концентрацией 30% (масс.) (поставляемого компанией Albemarle). После этого в раствор MAO при постоянном перемешивании добавляли толуольный раствор 18,5 фунтов дифторида бис-н-бутилциклопентадиенилциркония. Перемешивание смеси MAO/металлоцен продолжали в течение, по меньшей мере, 30 минут.

После этого в течение трех часов смесь MAO/металлоцен через распылительную насадку добавляли в первую реакционную емкость (содержащую полученную ранее реакционную суспензию титана). По окончании добавления смеси MAO/металлоцен перемешивание в первой реакционной емкости продолжали в течение еще одного часа. После этого получающуюся в результате смесь, которая включала сравнительный образец катализатора, высушивали при температуре рубашки 70°C с использованием условий вакуумирования до тех пор, пока уровень содержания летучих компонентов не становился меньшим чем 3% масс. Затем сравнительный образец катализатора использовали в эксперименте по полимеризации в газофазном реакторе в условиях, идентифицированных в Таблице 1, и получали полиэтиленовую полимерную композицию.

#### *Получение сравнительного образца катализатора № 2*

Второй сравнительный образец катализатора (называемый в настоящем документе сравнительным образцом композиции катализатора № 2) получали следующим образом. Приблизительно 1100 фунтов безводного изогексана переводили в продуваемую азотом, перемешиваемую и оснащенную рубашкой реакционную емкость. Температуру рубашки устанавливали равной 54°C.

Применяли обычно используемый диоксид кремния (диоксид кремния Davison 955, который использовали при получении сравнительного образца катализатора № 1, за исключением того, что образец диоксида кремния Davison 955, использованный для получения сравнительного образца № 2, подвергали дегидратации при 875°C на воздухе, а не в азоте). После этого приблизительно 400 фунтов дегидратированного обычно используемого диоксида кремния объединяли с безводным изогексаном при одновременном постоянном перемешивании. Как только суспензия диоксида кремния и гексана достигала температуры, приблизительно 40°C, так сразу же к суспензии в течение 60 минут добавляли приблизительно 280 фунтов раствора дибутилмагния в гептане с концентрацией 15% (масс.) (поставляемого компанией FMC Corporation). После этого суспензию перемешивали в течение еще 60 минут при 54°C.

Бутанол (21,9 фунта) разбавляли изогексаном до получения раствора с концентрацией 65% (масс.). Данный предварительно разбавленный раствор бутанола в изогексане в течение 30 минут добавляли в емкость, содержащую суспензию, а после этого суспензию выдерживали в течение 60 минут при температуре 54°C при одновременном постоянном перемешивании.

Тетрахлорид титана (36,1 фунта) разбавляли изогексаном до получения раствора с

концентрацией 70% (масс.). После этого данный предварительно разбавленный раствор тетрахлорида титана в изогексане в течение 45 минут добавляли в емкость, содержащую суспензию. После добавления раствора суспензии давали возможность отстояться в течение 60 минут при температуре 54°C.

5 После этого к суспензии добавляли смесь MAO-металлоцен. Данную смесь получали в отдельной продуваемой азотом и перемешиваемой емкости. Сначала в данную емкость при комнатной температуре подавали приблизительно 520 фунтов раствора метилалюмоксана (MAO) в толуоле с концентрацией 30% (масс.)  
10 (поставляемого компанией Albemarle). После этого в раствор MAO при постоянном перемешивании добавляли толуольный раствор 15,7 фунта дифторида бис-н-бутилциклопентадиенилциркония. Перемешивание смеси MAO/металлоцен продолжали в течение, по меньшей мере, 30 минут.

15 После этого в течение периода времени продолжительностью в три часа смесь MAO/металлоцен через распылительную насадку добавляли в первую реакционную емкость (содержащую полученную ранее реакционную суспензию титана). По окончании добавления смеси MAO/металлоцен перемешивание в первой реакционной емкости продолжали в течение еще одного часа. После этого получающуюся в  
20 результате смесь, которая включала сравнительный образец катализатора, высушивали при температуре рубашки 70°C с использованием условий вакуумирования до тех пор, пока уровень содержания летучих компонентов не становился меньшим чем 3 массовых процента. Затем сравнительный образец катализатора использовали в эксперименте по полимеризации в газофазном реакторе  
25 в условиях, идентифицированных в Таблице 1, и получали полиэтиленовую полимерную композицию.

#### *Получение композиций катализатора изобретения*

Образец композиции катализатора настоящего изобретения (образец композиции  
30 катализатора № 3) получали следующим образом. Приблизительно 1100 фунтов безводного изогексана переводили в продуваемую азотом, перемешиваемую и оснащенную рубашкой реакционную емкость. Температуру рубашки устанавливали равной 54°C.

35 Применяли диоксид кремния, характеризующийся улучшенным распределением частиц по размерам (диоксид кремния Ineos ES-757), который обычно обладает следующими далее свойствами:

Средний размер частиц:	25 микронов
Удельная площадь поверхности:	300 м <sup>2</sup> /грамм
40 Пористость:	1,6 см <sup>3</sup> /грамм
D <sub>10</sub> :	10 микронов
D <sub>50</sub> :	25 микронов
D <sub>90</sub> :	44 микронов
45 D <sub>90</sub> /D <sub>10</sub> :	4,4

Диоксид кремния Ineos ES-757 высушивали на воздухе при 875°C. После этого приблизительно 400 фунтов дегидратированного диоксида кремния Ineos ES-757  
50 объединяли с безводным изогексаном при одновременном постоянном перемешивании. Как только суспензия диоксида кремния Ineos ES-757 и изогексана достигала температуры, равной приблизительно 40°C, так сразу же к суспензии в течение периода времени продолжительностью в 150 минут добавляли приблизительно 280 фунтов раствора дибутылмагния в гептане с концентрацией 15%

(масс.) (поставляемого компанией FMC Corporation). После этого суспензию перемешивали в течение еще 60 минут при 54°C.

5 Бутанол (21,9 фунта) разбавляли изогексаном до получения раствора с концентрацией 65% (масс.). Данный предварительно разбавленный раствор бутанола в изогексане в течение 30 минут добавляли в емкость, содержащую суспензию, а после этого суспензию выдерживали в течение 60 минут при температуре 54°C при одновременном постоянном перемешивании.

10 Тетрахлорид титана (39,2 фунта) разбавляли изогексаном до получения раствора с концентрацией 70% (масс.). После этого данный предварительно разбавленный раствор тетрахлорида титана в изогексане в течение 45 минут добавляли в емкость, содержащую суспензию. После добавления раствора суспензии давали возможность отстояться в течение 60 минут при температуре 54°C.

15 После этого к суспензии добавляли смесь MAO-металлоцен. Данную смесь получали в отдельной продуваемой азотом и перемешиваемой емкости. Сначала в данную емкость при комнатной температуре подавали приблизительно 520 фунтов раствора метилалюмоксана (MAO) в толуоле с концентрацией 30% (масс.) (поставляемого компанией Albemarle). После этого в раствор MAO при постоянном перемешивании добавляли толуольный раствор 14,1 фунта дифторида бис-н-бутилциклопентаденилциркония. Перемешивание смеси MAO/металлоцен продолжали в течение, по меньшей мере, 30 минут.

20 После этого в течение периода времени продолжительностью в три часа смесь MAO/металлоцен через распылительную насадку добавляли в первую реакционную емкость (содержащую полученную ранее реакционную суспензию титана). По окончании добавления смеси MAO/металлоцен перемешивание в первой реакционной емкости продолжали в течение еще одного часа. После этого получающуюся в результате смесь, которая включала образец катализатора настоящего изобретения, высушивали при температуре рубашки 70°C с использованием условий вакуумирования до тех пор, пока уровень содержания летучих компонентов не становился меньшим чем 3% масс. Затем образец катализатора настоящего изобретения использовали в эксперименте по полимеризации в газофазном реакторе в условиях, идентифицированных в Таблице 1, и получали полиэтиленовую полимерную композицию.

#### *Полимеризация в псевдооживленном слое*

25 Полимеризации проводили в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем непрерывного действия. Псевдооживленный слой состоял из полимерных гранул. Подаваемые газообразные потоки этилена и водорода совместно с жидким сомономером перемешивали друг с другом в Т-образном смесительном устройстве и вводили в линию рециркулирующего газа на технологической схеме до слоя реактора. В качестве сомономера использовали мономеры 1-бутена. Индивидуальные расходы этилена, водорода и сомономера контролировали, выдерживая целевые фиксированные составы. Концентрацию этилена контролировали, выдерживая постоянное парциальное давление этилена, равное приблизительно 175 фунт/дюйм<sup>2</sup> (абс.). Количество водорода контролировали, выдерживая постоянное молярное соотношение водорода и этилена, равное приблизительно 0,011. Подобным же образом соотношение между расходом подаваемого в реактор 1-бутена и расходом этилена контролируемо выдерживали равным приблизительно 0,013 фунта 1-бутена на один фунт этилена. В случае подачи в реактор кислорода в качестве средства против обрастания расход при подаче составлял 0,25 фунта кислорода на миллион

фунтов этилена. Концентрацию всех газов измеряли при помощи работающего в оперативном режиме газового хроматографа, обеспечивая относительно постоянный состав потока рециркулирующего газа.

5 Твердый катализатор непосредственно вводили в псевдооживленный слой при использовании очищенного азота в качестве несущей среды. В рециркулирующий газ в качестве сокатализатора для катализатора Циглера-Натта вводили  
 10 триметилалюминий (ТМА). Его расход регулировали, выдерживая постоянное соотношение между массовыми расходами ТМА и этилена. Реагирующий слой растущих полимерных частиц выдерживали в псевдооживленном состоянии при помощи непрерывного потока компенсирующего подаваемого газа и  
 рециркулирующего газа, направляемого через зону реакции. Для обеспечения этого использовали расход газа на единицу сечения потока 1-3 фут/сек. Реактор  
 15 функционировал при совокупном давлении, равном приблизительно 270 фунт/дюйм<sup>2</sup> (изб.). Для выдерживания постоянной температуры псевдооживленного слоя реактора температуру рециркулирующего газа непрерывно регулировали, увеличивая или уменьшая в соответствии с любыми изменениями скорости тепловыделения, обусловленного полимеризацией.

20 Псевдооживленный слой выдерживали на постоянной высоте в результате отбора части слоя со скоростью, равной скорости образования частиц продукта. Продукт удаляли в полунепрерывном режиме при помощи серии клапанов в камере фиксированного объема. Газ реактора, отобранный вместе с продуктом во время  
 25 выгрузки, направляли на сжигание в факеле, а не отправляли обратно в реактор на рецикл. Продукт продували для удаления захваченных углеводородов и подвергали обработке небольшим потоком увлажненного азота для дезактивации любых следовых количеств остаточных катализатора и сокатализатора.

Активность катализатора можно рассчитать при использовании титана в качестве  
 30 базиса в результате деления уровня содержания титана в катализаторе на остаточный уровень содержания титана, обнаруживаемый в продукте. Уровень содержания титана в продукте определяли при использовании методики калиброванной рентгеновской флуоресценции. Для корректировки активности катализатора в случае наличия каких-  
 35 либо различий парциального давления этилена и времени пребывания в реакторе между экспериментами по полимеризации использовали линейные зависимости.

#### *Свойства смолы*

Свойства полимера определяли в соответствии со следующими далее методами испытаний:

40 1. **Индекс расплава:** ASTM D-1238-Condition E. Для смолы проводили перемешивание в расплаве (замешивание) с 1500 ч./млн I-1010, 1500 ч./млн I-168 и 500 ч./млн стеарата цинка (ZnSt), гранулирование и измерение при помощи прибора пластометра Goettfert type 011.5/2001 в соответствии с методикой ASTM D-1238-190°C/2160 граммов при использовании пятиминутной фракции.

45 2. **Плотность:** ASTM D-105. Для смолы проводили перемешивание в расплаве с 1500 ч./млн I-1010, 1500 ч./млн I-168 и 500 ч./млн ZnSt, гранулирование, прямое прессование в соответствии с документом ASTM 4703-03 с использованием времени кондиционирования 40 часов и колонки с градиентом плотности, соответствующей  
 50 документу ASTM D1505-03.

3. **Насыпная плотность:** Смолу высыпали через воронку с диаметром 7/8 дюйма в цилиндр с фиксированным объемом 400 куб.см. Насыпную плотность измеряли как массу смолы, поделенную на 400 куб.см, и получали значение в г/куб.см.

4. **Динамическая реология:** Для смолы проводили перемешивание в расплаве с 1500 ч./млн I-1010, 1500 ч./млн I-168 и 500 ч./млн ZnSt, гранулирование и прессование до получения диска с диаметром 25 мм и толщиной 2,0 мм. Измерение проводили на приборе Rheometrics SR 5000 с использованием пластин 25 мм, размера щели экструзионной головки 1,5 мм при 200°C и частоте в диапазоне от 0,1 до 100 рад/сек.

5. **Индекс текучести:** Для смолы проводили перемешивание в расплаве с 1500 ч./млн I-1010, 1500 ч./млн I-168 и 500 ч./млн ZnSt, гранулирование и измерение при помощи прибора пластометра Goettfert type 011.5/2001 главным образом в соответствии с методом ASTM D-1238-190°C/21600 граммов с привязкой по времени. Исключения для метода ASTM-D1238-190°C/21600 представляли собой использование полной длины хода в 1 дюйм для смол с индексом текучести, меньшим чем 10 дг/мин, и совокупного времени, в течение которого смола находилась в пластометре до начала измерения, равного 7-10 минутам, а не 6,5-7,5 мин, как это указано в методике ASTM.

6. **Рентгеновская флуоресценция:** ASTM procedure D 6247-98 (reapproved 2004). Калибровочные стандарты получали из бимодального материала ПЭВП, полученного в реальных производственных прогонах, который независимо анализировали, определяя уровень содержания металлов в компании Elemental Analysis, Inc. из Лексингтона, Кентукки.

7. **ГПХ:** Растворы полимеров получали в отфильтрованном 1,2,4-трихлорбензоле, содержащем приблизительно 250 ч./млн бутилированного гидрокситолуола (БГТ). Тот же самый растворитель использовали в качестве элюента в эксклюзионной хроматографии размеров (ЭХР). Растворы полимеров получали в результате растворения желательного количества сухого полимера в соответствующем объеме элюента в ЭХР до получения концентраций в диапазоне от 1,0 до 1,5 мг/мл. Пробирки с образцами закрывали крышками и помещали в сушильный шкаф с принудительной тягой на 2 часа при 160°C. Использованным прибором являлся хроматограф для гельпроникающей хроматографии Waters Alliance 2000, оборудованный дифференциальным рефрактометром Waters, который измеряет разницу между показателем преломления растворителя и показателем преломления растворителя, содержащего фракционированный полимер. Систему использовали при 145°C, номинальной скорости течения 1,0 мл/мин и номинальном вводимом объеме 300 микролитров. Использовали три колонки Polymer Laboratories (PL) gel Mixed-B.

Эффективность разделения в комплекте колонок калибровали при использовании серии полистирольных стандартов с узким ММР, которая отражает ожидаемый диапазон молекулярных масс (ММ) для образцов и эксклюзионные пределы для комплекта колонок. Для получения калибровочной кривой использовали, по меньшей мере, 10 индивидуальных полистирольных стандартов с диапазоном величин  $M_p$  от приблизительно 580 до 10000000. Полистирольные стандарты получали в компании Polymer Laboratories из Амхерста, Массачусетс или из эквивалентного источника. Для обеспечения внутренней согласованности скорость течения корректировали для эксперимента с каждым калибрантом, получая одинаковое положение пика для маркера скорости течения (принимаемого за положительный пик ввода) до определения удерживаемого объема для каждого полистирольного стандарта. Таким образом установленное положение пика маркера течения также использовали и для коррекции скорости течения при анализе образцов.

Калибровочную кривую ( $\log M_p$  в зависимости от удерживаемого объема) получали в результате регистрации удерживаемого объема в положении пика сигнала DRI

(дифференциального показателя преломления) для каждого полистирольного стандарта и аппроксимирования данного набора данных полиномом 2-го порядка. Графики для полистирольных стандартов получали при использовании программного обеспечения Viscotec 3.0. Образцы анализировали при использовании программного обеспечения WaveMetrics, Inc. IGOR Pro and Viscotec 3.0 с использованием обновленных калибровочных констант.

Каждый катализатор оценивали в реакторе с псевдооживленным слоем, где время пребывания варьировали в диапазоне приблизительно 4-6 часов. Каждый эксперимент проводили при использовании того же самого газофазного реактора с псевдооживленным слоем непрерывного действия. Псевдооживленный слой данного реактора состоял из полимерных гранул. В ходе каждого эксперимента газообразные подаваемые потоки этилена и водорода вводили в линию рециркулирующего газа на технологической схеме до слоя реактора. В линию рециркулирующего газа на технологической схеме до слоя реактора также вводили и сомономер бутен. Индивидуальные потоки этилена и водорода контролировали, выдерживая целевые фиксированные составы. Концентрации газов измеряли при помощи работающего в оперативном режиме хроматографа.

#### *Методика испытания для определения количества центров гелеобразования*

Испытание для определения уровня содержания центров гелеобразования в полимерных продуктах проводили при помощи метода OCS. Использованное оборудование состояло из экструдера Optical Control Systems GmbH (OCS) Model ME-20 и системы получения пленки в результате экструдирования через экструзионную щелевую головку OCS Model CR-8 и счетчика центров гелеобразования OCS Model FS-5.

Экструдер ME-20 состоит из стандартного шнека на 3/4" со степенью сжатия 3/1 и величиной L/D 25/1. Он включает зону питания, зону сжатия и зону дозирования. В экструдере используют полупроводниковые средства управления, частотно-регулируемый привод переменного напряжения для шнека, 5 зон нагрева, в том числе 3 для цилиндра, 1 для зоны измерения температуры и давления расплава и одна для экструзионной головки. Экструзионная головка представляет собой экструзионную головку с неподвижными щеками на 4" с конструкцией «рыбий хвост» при размере щели экструзионной головки, равном приблизительно 20 миллов.

Система получения пленки в результате экструдирования через щелевую экструзионную головку включает сдвоенные электролитически хромированные и полированные охлаждающие валки из нержавеющей стали, изготовленный на станке особо высокой точности воздушный ракедь, резиновые зажимные валки, которые протягивают пленку через счетчик центров гелеобразования, и приводимый в движение крутящим моментом сматывающий валок. Зажимные валки приводят в действие отдельно от охлаждающих валков и контролируют по скорости или натяжению. Также включается система охлаждения/нагрева с циркуляцией для охлаждающих валков, которая использует этиленгликоль. Включаются направляющие из нержавеющей стали, датчики разрыва пленки и другие позиции.

Счетчик центров гелеобразования состоит из цифровой линейной камеры с 2048 элементами изображения, линейной системы освещения на основе галогеновых источников света, компьютера для обработки изображения и программного обеспечения Windows NT4. Камеру/систему освещения монтируют на системе получения пленки в результате экструдирования через щелевую экструзионную головку в промежутке между охлаждающим валком и зажимными валками и



устанавливают на 50-микронное разрешение на пленке. Это означает то, что наименьший дефект, который можно будет увидеть, будет иметь размер 50 микронов на 50 микронов. Система получения пленки в результате экструдирования через щелевую экструзионную головку OCS спроектирована для получения наивысшего качества и наиболее воспроизводимой пленки из того, что возможно при измерении центров гелеобразования.

Образцы гранул перерабатывали при постоянных температурах экструдера (180°C для зоны питания, 190°C для всех остальных зон) и постоянной температуре охлаждающих валков 40°C. Скорости для экструдера и охлаждающих валков необходимо было несколько варьировать при переходе от образца к образцу для получения оптимальной пленки для каждого образца.

Устанавливали счетчик центров гелеобразования, имеющий 10 классов различных размеров, начинающихся со 50-100 микронов и увеличивающихся со 100-микронными интервалами, 4 класса различных форм, начинающиеся с безупречно круглой формы и увеличивающиеся в направлении более продолговатых форм, и два уровня детектирования (один для центров гелеобразования и один для черных точек). Использованный уровень или чувствительность детектирования центров гелеобразования обычно устанавливали на 35.

Как только параметры установки камеры были определены, так сразу же через экструдер прогоняли первый образец (обычно в течение приблизительно 20 минут) или до тех пор, пока не становилось очевидным то, что условия проведения испытаний достигли стационарного состояния или «равновесия». Этого добивались, основываясь на рассмотрении графика линии тренда, у которого на ось «у» наносят количество центров гелеобразования, а на ось «х» наносят время. После этого испытания проводили для 4-9 квадратных метров пленки, обычно имеющей толщину 25 мкм. Как отмечалось выше, «количество центров гелеобразования» определяют как совокупное количество центров гелеобразования, имеющих размер, больший чем 300 мкм, на один квадратный метр 25-микронной пленки.

В приведенной далее Таблице 1 результаты по количеству центров гелеобразования приведены в виде совокупного количества центров гелеобразования, больших чем 300 мкм, на один квадратный метр пленки.

ТАБЛИЦА 1				
	Сравнительный образец композиции катализатора № 1	Сравнительный образец композиции катализатора № 2	Сравнительный образец композиции катализатора № 2	Образец композиции катализатора № 3
Кислород как средство против обрастания	Да	Да	Нет	Нет
ИТ (индекс текучести) [дг/мин]	11,1	13,3	12,1	6,3
ИР [дг/мин]	0,0805	0,0985	0,0985	0,0705
ИТР (индекс текучести расплава)	138	135	123	90
ИТР при 10 ИТ	130	112	108	116
GP 0,1 [дина/см <sup>2</sup> ]	46639	32334	33504	38739
GPP 0,1 [дина/см <sup>2</sup> ]	84498	64142	62894	78266
Эластичность	0,55	0,50	0,53	0,49
Плотность <sup>(1)</sup> [г/куб.см]	0,952	0,953	0,953	0,951
Эта 0,1 [Пз]	965250	718310	712620	931385
Эта 100 [Пз]	28343	20784	20144	29739
Эта 0,1/100	34	35	35	31
Ti [ч./млн]	1,79	2,23	1,72	1,43

Al [ч./млн]	54,61	51,98	49,69	48,84
Кат_Ti [% (масс.)]	1,25	1,31	1,31	1,45
Кат_Al [% (масс.)]	10,29	10,36	10,36	10,39
5 Производительность (грамм ПЭ/грамм катализатора)	6972	5864	7596	10119
HM_Mw <sup>(2)</sup> [дальтоны]	4801	6343	6451	6881
VM_Mw <sup>(2)</sup> [дальтоны]	442869	441048	413055	390875
10 Количество центров гелеобразования [количество > 300 мкм/кв. м]	50	59	53	6
<sup>1</sup> Определяют по методу ASTM.				
<sup>2</sup> Определяют по результату аппроксимации данных при использовании распределения Весслау.				

15 Результаты для описанного ранее примера дополнительно иллюстрируют ссылки  
на Фиг. 1 и 2. Если теперь обратиться к Фиг. 1, то можно сказать, что полимеры,  
полученные с использованием образца композиции катализатора 3 (нанесенного на  
носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов настоящего  
20 изобретения), демонстрируют более узкое распределение частиц по размерам в  
сопоставлении с тем, что получают с использованием сравнительных образцов  
композиций катализаторов № 1 и 2; данное более узкое распределение частиц по  
размерам, как представляется, можно отнести к более узкому распределению частиц  
по размерам у улучшенных носителей настоящего изобретения. Если обратиться  
25 теперь к Фиг. 2, то можно сказать, что полимеры, полученные с использованием  
образца композиции катализатора 3, демонстрируют пониженное количество центров  
гелеобразования в сопоставлении с тем, что получают с использованием  
сравнительных образцов композиций катализаторов № 1 и 2; это также, как  
представляется, можно отнести к более узкому распределению частиц по размерам у  
30 улучшенных носителей настоящего изобретения.

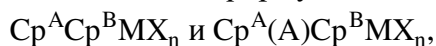
Несмотря на то что настоящее изобретение было описано и проиллюстрировано со  
ссылкой на конкретные варианты реализации, специалисты в соответствующей  
области техники должны понимать то, что изобретение может быть воплощено во  
множестве различных вариаций, не проиллюстрированных в настоящем документе.  
35 Таким образом, по этим причинам в целях определения объема настоящего  
изобретения ссылка должна быть сделана исключительно на прилагаемую формулу  
изобретения. Кроме того, определенные признаки настоящего изобретения  
описываются с использованием набора численных верхних пределов и набора  
численных нижних пределов. Необходимо понимать то, что если только не будет  
40 указано другого, то в объем изобретения будут попадать диапазоны, полученные с  
использованием любой комбинации данных пределов.

Если только не будет указано другого, то все числа, выражающие количества  
ингредиентов, свойства, условия проведения реакций и тому подобное и  
45 использованные в описании изобретения и формуле изобретения, должны пониматься  
как приближения, базирующиеся на значениях желательных свойств, которые  
стремятся получить в настоящем изобретении, и погрешности измерения и тому  
подобном, и должны, по меньшей мере, восприниматься в свете количества  
50 приведенных значащих числовых разрядов и с учетом использования обычных  
методик округления. Несмотря на то что численные диапазоны и значения,  
характеризующие широкий объем изобретения, представляют собой приближения,  
приведенные численные значения представлены по возможности наиболее точно.

## Формула изобретения

1. Способ получения полиолефиновой композиции, включающий: введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции; где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов содержит:

(а) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора, который представляет собой катализатор Циглера-Натта, и металлоценового компонента катализатора, представленного формулой



где каждый из  $\text{Cr}^{\text{A}}$  и  $\text{Cr}^{\text{B}}$  является одинаковым или различным и является замещенным или незамещенным циклопентадиенильным кольцом, каждый из которых связан с М; М представляет собой атом элемента из группы 4; Х выбирают из группы, состоящей из  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов,  $\text{C}_6$  арилов,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, фторированных  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов, фторированных  $\text{C}_6$  арилов, фторированных  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, хлора и фтора; n равен 1 или 2; а (А) представляет собой двухвалентную мостиковую группу; и, по меньшей мере, один Х представляет собой фтор или фторированный гидрокарбонил;

(b) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим, чем приблизительно 30 мкм, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим, чем приблизительно 5; и

(c) активатор.

2. Способ по п.1, где неметаллоценовым компонентом катализатора является компонент катализатора Циглера-Натта, который включает неметаллоценовое соединение переходного металла, выбираемое из группы, состоящей из галогенидов, оксидов, оксигалогенидов, алкоксидов элементов из группы 4 и группы 5 и их смесей.

3. Способ по п.1, где материал носителя включает диоксид кремния.

4. Способ по п.1, где материал носителя характеризуется значением  $D_{90}$ , меньшим, чем приблизительно 50 мкм.

5. Композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для полимеризации олефинов, содержащая:

(а) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора, который представляет собой катализатор Циглера-Натта, и металлоценового компонента катализатора, представленного формулой



где каждый из  $\text{Cr}^{\text{A}}$  и  $\text{Cr}^{\text{B}}$  является одинаковым или различным и является замещенным или незамещенным циклопентадиенильным кольцом, каждый из которых связан с М; М представляет собой атом элемента из группы 4; Х выбирают из группы, состоящей из  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов,  $\text{C}_6$  арилов,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, фторированных  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов, фторированных  $\text{C}_6$  арилов, фторированных  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, хлора и фтора; n равен 1 или 2; а (А) представляет собой двухвалентную мостиковую группу; и, по меньшей мере, один Х представляет собой фтор или фторированный гидрокарбонил;

(b) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим, чем

приблизительно 30 мкм, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим, чем приблизительно 5; и

(с) активатор.

6. Композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов по п.5, где неметаллоценовым компонентом катализатора является компонент катализатора Циглера-Натта, который включает неметаллоценовое соединение переходного металла, выбираемое из группы, состоящей из галогенидов, оксидов, оксигалогенидов, алкоксидов элементов из группы 4 и группы 5 и их смесей.

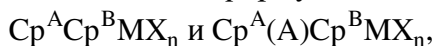
7. Композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов по п.5, где материал носителя включает диоксид кремния.

8. Композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов по п.5, где материал носителя характеризуется значением  $D_{90}$ , меньшим, чем приблизительно 50 мкм.

9. Полимер, полученный способом, включающим:

введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции; где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов содержит:

(1) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора, который представляет собой катализатор Циглера-Натта, и металлоценового компонента катализатора, представленного формулой



где каждый из  $\text{Cr}^A$  и  $\text{Cr}^B$  является одинаковым или различным и является замещенным или незамещенным циклопентадиенильным кольцом, каждый из которых связан с М; М представляет собой атом элемента из группы 4; Х выбирают из группы, состоящей из  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов,  $\text{C}_6$  арилов,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, фторированных  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов, фторированных  $\text{C}_6$  арилов, фторированных  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, хлора и фтора; n равен 1 или 2; а (А) представляет собой двухвалентную мостиковую группу; и, по меньшей мере, один Х представляет собой фтор или фторированный гидрокарбонил;

(2) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим, чем приблизительно 30 мкм, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим, чем приблизительно 5; и

(3) активатор.

10. Полимер по п.9, где неметаллоценовым компонентом катализатора является компонент катализатора Циглера-Натта, который включает неметаллоценовое соединение переходного металла, выбираемое из группы, состоящей из галогенидов, оксидов, оксигалогенидов, алкоксидов элементов из группы 4 и группы 5 и их смесей.

11. Полимер по п.9, где материал носителя включает диоксид кремния.

12. Полимер по п.9, где материал носителя характеризуется значением  $D_{90}$ , меньшим, чем приблизительно 50 мкм.

13. Полимер по п.9, характеризующийся плотностью в диапазоне от приблизительно 0,940 до приблизительно 0,960 г/см<sup>3</sup>.

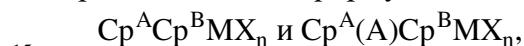
14. Полимер по п.9, характеризующийся соотношением индексов расплава в диапазоне от приблизительно 70 до приблизительно 200.

15. Полимер по п.9, характеризующийся значением ИРВН в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 15.

16. Пленка, полученная из полимера, который является продуктом способа, включающего:

5 введение водорода и этиленовых мономеров в контакт с композицией нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов для получения полиолефиновой композиции; где композиция нанесенного на носитель катализатора на основе нескольких переходных металлов содержит:

10 (1) по меньшей мере, два компонента катализатора, выбираемые из группы, состоящей из: неметаллоценового компонента катализатора, который представляет собой катализатор Циглера-Натта, и металлоценового компонента катализатора, представленного формулой



где каждый из  $\text{Cr}^A$  и  $\text{Cr}^B$  является одинаковым или различным и является замещенным или незамещенным циклопентадиенильным кольцом, каждый из которых связан с М; М представляет собой атом элемента из группы 4; X выбирают из группы, состоящей из  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов,  $\text{C}_6$  арилов,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, фторированных  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  алкилов, фторированных  $\text{C}_6$  арилов, фторированных  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$  алкиларилов, хлора и фтора; n равен 1 или 2; а (А) представляет собой двухвалентную мостиковую группу; и, по меньшей мере, один X представляет собой фтор или фторированный гидрокарбонил;

25 (2) материал носителя, который характеризуется значением  $D_{50}$ , меньшим, чем приблизительно 30 мкм, и распределением частиц по размерам, характеризующимся соотношением  $D_{90}/D_{10}$ , меньшим, чем приблизительно 5; и

(3) активатор.

30 17. Пленка по п.16, где пленка характеризуется количеством центров гелеобразования, меньшим, чем 30.

18. Пленка по п.16, где пленка характеризуется количеством центров гелеобразования, меньшим, чем 10.

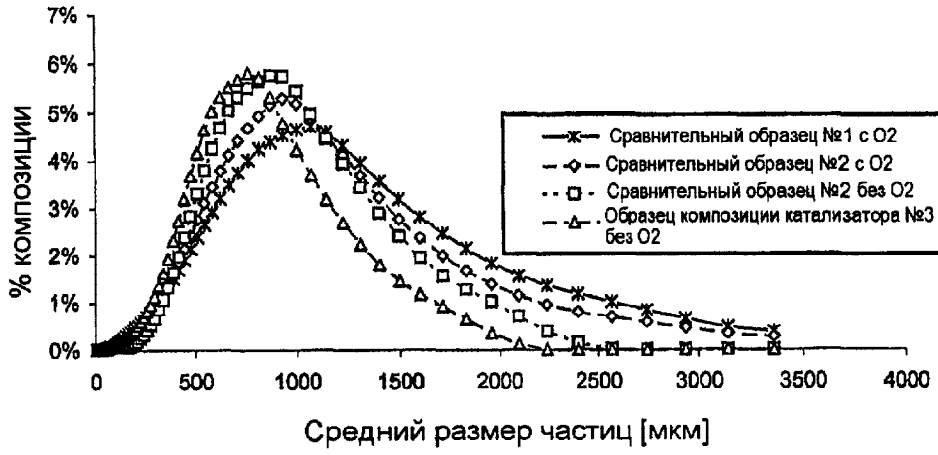
19. Пленка по п.16, где материал носителя включает диоксид кремния.

35 20. Пленка по п.16, где материал носителя характеризуется значением  $D_{90}$ , меньшим, чем приблизительно 50 мкм.

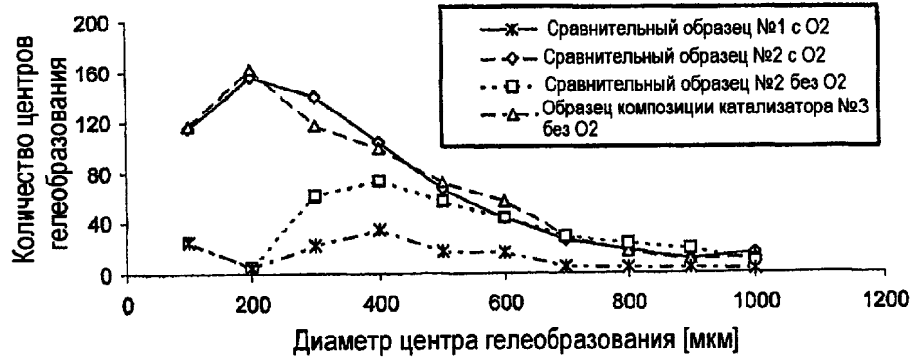
40

45

50



Фиг. 1



Фиг. 2