



(51) МПК  
*C08F 2/38* (2006.01)  
*C08F 2/34* (2006.01)  
*C08F 10/00* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: **2011106788/04, 21.07.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**21.07.2009**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**23.07.2008 EP 08013232.7**

(43) Дата публикации заявки: **27.08.2012** Бюл. № 24

(45) Опубликовано: **20.12.2013** Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2004/0186250 A1, 23.09.2004. US 5672665 A, 30.09.1997. US 2005/0059784 A1, 17.03.2005. US 2004/0127655 A1, 01.07.2004. WO 92/15619 A1, 17.09.1992. RU 2292356 C2, 27.01.2007.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **24.02.2011**

(86) Заявка РСТ:  
**EP 2009/005280 (21.07.2009)**

(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2010/009860 (28.01.2010)**

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):

**МАЙЕР Герхардус (DE),  
 МИХАН Шахрам (DE),  
 КОВЕЦЦИ Массимо (IT)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)**

**(54) СПОСОБ ПЕРЕХОДА МЕЖДУ НЕСОВМЕСТИМЫМИ СИСТЕМАМИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

(57) Реферат:

Описан способ перехода от первой ко второй каталитической системе для полимеризации олефинов в одном реакторе, где первая каталитическая система несовместима со второй каталитической системой. Способ включает стадии: а) остановки первой реакции полимеризации олефинов, выполняемой в присутствии первой каталитической системы путем прерывания подачи первой каталитической системы в реактор и дезактивации первой каталитической

системы, или путем прерывания подачи первой каталитической системы и снижения или увеличения температуры, давления или концентрации мономера в реакторе, или путем комбинации указанных путей остановки реакции; и б) подачи второй каталитической системы и проведения второй реакции полимеризации олефинов в присутствии второй каталитической системы, включающей каталитические компоненты (А) и (В), образующие, соответственно, первую и вторую полиолефиновые фракции.  $M_w$  первой

полиолефиновой фракции меньше, чем  $M_w$  второй полиолефиновой фракции, и начальная активность каталитического компонента (А) превышает начальную активность каталитического компонента (В). Такой способ обеспечивает эффективный переход без необходимости опорожнять реактор, а также существенно сокращает время перехода,

требуемое для достижения необходимого качества мультимодального полимера, получаемого с помощью второй каталитической системы, что позволяет быстро переключать производство между двумя мультимодальными полимерами, снижая тем самым стоимость производства. 12 з.п. ф-лы, 3 табл., 4 пр.

RU 2 5 0 1 8 1 3 C 2

RU 2 5 0 1 8 1 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 2/38* (2006.01)  
*C08F 2/34* (2006.01)  
*C08F 10/00* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011106788/04, 21.07.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**21.07.2009**

Priority:

(30) Convention priority:  
**23.07.2008 EP 08013232.7**

(43) Application published: **27.08.2012 Bull. 24**

(45) Date of publication: **20.12.2013 Bull. 35**

(85) Commencement of national phase: **24.02.2011**

(86) PCT application:  
**EP 2009/005280 (21.07.2009)**

(87) PCT publication:  
**WO 2010/009860 (28.01.2010)**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**MAJER Gerkhardus (DE),  
MIKhan Shakhram (DE),  
KOVETsI Massimo (IT)**

(73) Proprietor(s):

**BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**

**(54) METHOD OF TRANSITIONING BETWEEN INCOMPATIBLE OLEFIN POLYMERISATION CATALYST SYSTEMS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a method of transitioning from a first to a second olefin polymerisation catalyst system in one reactor, where the first catalyst system is incompatible with the second catalyst system. The method comprises steps: a) stopping a first olefin polymerisation reaction carried in the presence of the first catalyst system by cutting supply of the first catalyst system into the reactor and deactivating the first catalyst system, or by cutting supply of the first catalyst system and lowering or raising temperature, pressure or monomer concentration in the reactor, or by combining said ways of stopping the reaction, and b) feeding the second catalyst system and conducting a

second olefin polymerisation reaction in the presence of the second catalyst system comprising catalyst components (A) and (B) producing, respectively, a first and a second polyolefin fraction. The  $M_w$  of the first polyolefin fraction is less than the  $M_w$  of the second polyolefin fraction and the initial activity of catalyst component (A) exceeds the initial activity of catalyst component (B).

EFFECT: method provides efficient transitioning without the need to empty the reactor, considerably reduces the transitioning time needed to attain the desired quality of the multimodal polymer obtained using the second catalyst system, which enables to quickly switch production between two multimodal polymers, thereby reducing the cost of production.

13 cl, 3 tbl, 4 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу перехода между несовместимыми системами катализаторов полимеризации, в частности, каталитическими системами для полимеризации олефинов, в одном реакторе.

5 Более конкретно, настоящее изобретение касается определенного выше способа, в котором вторая каталитическая система содержит каталитические компоненты (А) и (В), производящие, соответственно, первую и вторую полиолефиновую фракцию.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "каталитическая система" используется для обозначения системы, содержащей, по меньшей мере, один каталитический компонент, т.е., по меньшей мере, один металлический компонент, катализирующий реакцию полимеризации олефинов, и, не обязательно, дополнительные компоненты, такие как агент, активирующий данный каталитический компонент (также известный как сокатализатор или активатор), носитель и любой другой компонент, хорошо известный в данной области техники.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "смешанная каталитическая система" используется для обозначения каталитической системы, содержащей, по меньшей мере, два каталитических компонента.

20 Если не указано иное, в настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "полимеризация" используется для обозначения гомополимеризации или сополимеризации.

Если не указано иное, в настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "полимер" используется для обозначения гомополимера или сополимера, содержащего мономер и, по меньшей мере, один сомономер.

Данный способ применим для выполнения указанного выше перехода при получении полиолефинов, особенно, но не исключительно, полиэтилена.

30 Если не указано иное, в настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "полиэтилен" используется для обозначения гомополимера этилена или сополимера этилена и, по меньшей мере, одного другого сомономера.

Если не указано иное, в настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "гомополимер этилена" используется для обозначения полимера, содержащего повторяющиеся этиленовые мономерные звенья, возможные сомомеры разных типов присутствуют в ограниченном количестве, в любом случае температура плавления  $T_m$  данного полимера составляет приблизительно  $125^{\circ}\text{C}$  или больше, где температура плавления  $T_m$  представляет собой температуру максимума пика плавления, как лучше описывается далее.  $T_m$  измеряют согласно ISO 11357-3 путем первого нагрева при скорости нагрева  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до достижения температуры  $200^{\circ}\text{C}$ , динамической кристаллизации при скорости охлаждения  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до достижения температуры  $-10^{\circ}\text{C}$ , второго нагрева при скорости нагрева  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до достижения температуры  $200^{\circ}\text{C}$ . Температура плавления  $T_m$  (температура максимума пика второго плавления) представляет собой, следовательно, температуру, при которой кривая энтальпии от температуры второго нагрева имеет максимум.

45 Если не указано иное, в настоящем описании и последующей формуле изобретения термин "сополимер этилена" используется для обозначения полимера, содержащего повторяющиеся этиленовые мономерные звенья и, по меньшей мере, один дополнительный сомономер другого типа, имеющего температуру плавления  $T_m$  ниже чем  $125^{\circ}\text{C}$ .

Вышеуказанный способ особенно, но не исключительно, применим для выполнения вышеуказанного перехода в газовой фазе, предпочтительно в реакторе с

псевдооживленным слоем, и особенно, но не исключительно, в случае перехода между каталитической системой Циглера-Натта и смешанной каталитической системой, содержащей одноцентровый каталитический компонент и неоднородный каталитический компонент, используемой в полимеризации олефинов, в частности, этилена.

Уровень техники изобретения и предшествующий уровень техники

Процессы газофазной полимеризации олефинов являются экономичными процессами полимеризации олефинов. Такие процессы газофазной полимеризации могут, в частности, проводиться в газофазных реакторах с псевдооживленным слоем, в которых полимерные частицы поддерживаются взвешенными посредством соответствующего газового потока. Процессы этого типа описаны, например, в европейских патентных заявках EP-A-0475603, EP-A-0089691 и EP-A-0571826, содержание которых полностью включено сюда посредством ссылки.

При получении полиолефинов, чтобы получать разные сорта полимеров в одном реакторе, необходимо время от времени заменять каталитическую систему. Следовательно, с определенной частотой, в зависимости от гибкости, требуемой для реактора и производственных планов, необходимо использовать первую каталитическую систему для получения первого полимера, а затем использовать вторую каталитическую систему для получения второго полимера. Эта замена может не составлять особой проблемы, когда первая каталитическая система и вторая каталитическая система совместимы друг с другом, т.е. когда обе каталитические системы могут работать, по существу, в одних технологических условиях (обычно температура, давление, количество регулятора молекулярной массы и т.д.) без существенного снижения активности.

Однако переход от первой каталитической системы ко второй каталитической системе, которая несовместима с первой каталитической системой, вызывает проблемы обеспечения адекватной непрерывности производства с точки зрения и качества, и количества продукта и является, следовательно, предметом приложения больших усилий.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения две каталитические системы являются несовместимыми друг с другом, если они реагируют разными путями на условия процесса и/или мономеры или любые агенты процесса, применяемые в данном процессе, такие как регуляторы молекулярной массы, например, водород, сомономеры или антистатики, и если, вследствие этой различной реакции, полимеры, получаемые путем перехода от первой каталитической системы ко второй каталитической системе, имеют неприемлемые свойства (например, молекулярная масса и/или скорость течения расплава и/или отношение течения расплава вне соответствующей целевой величины, присутствие гелей и тонких частиц, недостаточная устойчивость к образованию трещин), или производительность процесса является неприемлемо низкой (например, из-за агломератов или листования в реакторе).

Это определение применимо к любым компонентам, составляющим часть каталитических систем и указанным выше. Поэтому в настоящем описании и последующей формуле изобретения две каталитические системы являются несовместимыми друг с другом, если, по меньшей мере, один компонент первой каталитической системы является несовместимым с, по меньшей мере, одним компонентом второй каталитической системы.

Например, одноцентровый катализатор, такой как металлоценовый катализатор,

несовместим с катализатором Циглера-Натта, главным образом, из-за того, что для получения, например, полиэтилена, имеющего заданную скорость течения расплава, катализаторы Циглера-Натта должны работать при высоких концентрациях водорода (в виде иллюстративного примера, при отношении водорода к этилену

5 порядка 1).  
 В виде иллюстративного примера, одноцентровые катализаторы содержат металлоценовые катализаторы. Одноцентровые катализаторы могут содержать, например, соединения, выбранные из группы из металлоценов (включая производные циклопентадиенила, возможно замещенные циклическими соединениями), производных феноксимирина, а также нейтральных или заряженных, бидентатных или тридентатных азотных лигандов с 2 или 3-координированными атомами азота.

10 В настоящем описании и последующей формуле изобретения выражение "металлоценовый катализатор" используется для обозначения каталитического компонента, содержащего, по меньшей мере, один циклопентадиенильный комплекс переходного металла и, обычно, соединения, имеющего следующую формулу:



15 где Cp обозначает замещенное или незамещенное циклопентадиенильное кольцо или его производное, M обозначает переходный металл, предпочтительно металл 4, 5 или 6 группы, R обозначает углеводородную группу или гидрокарбоксыльную группу, имеющую от одного до двенадцати атомов углерода, а X обозначает галоген. В общем, металлоценовые каталитические компоненты, упоминаемые здесь, включают в себя наполовину или полностью сэндвичевые соединения, имеющие один или

20 несколько объемистых лигандов, присоединенных к, по меньшей мере, одному атому металла. Обычные металлоценовые каталитические компоненты, в общем, описываются, как содержащие один или несколько объемистых лигандов и одну или несколько уходящих групп, присоединенных к, по меньшей мере, одному атому

25 металла. Для целей данного описания и формулы изобретения термин "уходящая группа" представляет собой любой лиганд, который может отниматься от металлоценового катализатора с объемистыми лигандами с образованием катиона металлоценового катализатора, способного полимеризовать один или несколько олефинов.

30 Объемные лиганды обычно представляются в виде одного или нескольких открытых или конденсированных колец или циклических систем, или их комбинации. Эти кольца или циклические системы обычно образованы из атомов, выбранных из атомов 13-16 групп, предпочтительно атомов, выбранных из группы, состоящей из

35 углерода, азота, кислорода, кремния, серы, фосфора, бора и алюминия или их комбинаций. Наиболее предпочтительно, кольца или циклические системы образованы из атомов углерода, такие как циклопентадиенильные лиганды или лигандные структуры циклопентадиенильного типа, или другие, аналогично функционирующие лигандные структуры, такие как пентадиен, циклооктатетраендиил или имидный

40 лиганд, но не ограничиваются ими. Атом металла предпочтительно выбирают из 3-16 групп и рядов лантанидов или актининов периодической таблицы элементов. Предпочтительно, данный металл является переходным металлом из 4-12 групп, более предпочтительно 4, 5 и 6, и наиболее предпочтительно данный металл происходит из 4

45 группы.

50 Одноцентровые катализаторы, однако, такие как, например, металлоценовые катализаторы, могут работать при низких концентрациях водорода (несколько % сантимол, например, приблизительно 0,06% мол).

Так, если катализаторы Циглера-Натта работают при низком содержании водорода, они дают полимеры с очень высокой молекулярной массой, тогда как, если металлоценовые катализаторы работают при низком содержании водорода, они дают полимеры с низкой молекулярной массой. Соответственно, объединение катализатора Циглера-Натта и металлоценового катализатора и работа при низкой концентрации водорода приведет к полимеру, содержащему цепи со сверхвысокой молекулярной массой, которые при дальнейшей обработке приведут к образованию гелей.

Чтобы осуществить вышеуказанную замену каталитической системы, наиболее обычным способом предшествующего уровня техники является остановка первой реакции полимеризации с помощью дезактивирующего агента, опорожнение реактора, его очистка и запуск его снова путем ввода второй каталитической системы. Таким образом, например, WO 00/58377 описывает прерываемый способ замены между двумя несовместимыми катализаторами, в котором останавливают первую реакцию полимеризации, удаляют полимер из реактора, реактор быстро продувают азотом, новую среду полимерных частиц вводят в реактор и затем запускают вторую реакцию полимеризации. Однако, с одной стороны, открывание реактора приводит к отложениям на стенках, которые оказывают вредное влияние на новый запуск реактора, с другой стороны, такой способ неизбежно требует прерывания процесса полимеризации и неприемлемо длительного времени остановки между первой реакцией полимеризации и второй реакцией полимеризации.

Заявка WO95/26370 описывает способ перехода от реакции полимеризации, катализируемой первой каталитической системой, к реакции полимеризации, катализируемой второй каталитической системой, содержащей металлоценовый катализатор, где первая и вторая каталитические системы несовместимы. Согласно WO95/26370 введение первой каталитической системы в реактор прекращают, необратимый подавитель катализатора и, возможно, обратимый подавитель катализатора вводят в реактор, и затем вторую каталитическую систему вводят в реактор. Хотя среди каталитических систем, описанных в WO95/26370, смешанные каталитические системы, содержащие металлоценовый катализатор, в общем, предполагаются, нет конкретного указания на переход от первой каталитической системы ко второй каталитической системе смешанного типа.

WO2007/059867 описывает способ перехода от полимеризации с использованием первого катализатора к полимеризации с использованием второго катализатора, который несовместим с первым катализатором, в газофазном реакторе, который содержит этапы остановки реакции полимеризации, использующей первый катализатор, продувки реактора в условиях полимеризации, по меньшей мере, одним дезактивирующим агентом, введение второго катализатора в реактор и продолжение полимеризации с использованием второго катализатора. Второй катализатор может быть смешанным катализатором. Хотя сделана общая ссылка на возможность сохранения слоя частиц, описание WO2007/059867 все еще предлагает опорожнение реактора и его заполнение новым слоем частиц.

Кроме того, даже ввиду содержания этих документов предшествующего уровня техники, все еще существует необходимость снижения времени перехода, требуемого для выполнения вышеуказанного перехода.

Сущность изобретения

Заявитель осознал необходимость эффективного и быстрого перехода между несовместимыми каталитическими системами в одном реакторе, где разные каталитические системы, содержащие только один каталитический компонент или

содержащие, по меньшей мере, два каталитических компонента (т.е. смешанные каталитические системы, содержащие множество разных типов активных частиц), предназначенные для получения соответствующих полимерных фракций, имеющих разные свойства, обычно разные молекулярные массы, применяют для выполнения 5 реакций полимеризации, таким образом, позволяя, *inter alia*, также получать и мономодальные, и мультимодальные полимеры в одном реакторе.

Как известно, мономодальные полимеры, которые готовят с помощью каталитических систем, содержащих только один каталитический компонент, имеют 10 мономодальную кривую распределения молекулярной массы, т.е. кривую, имеющую единственный пик из-за присутствия единственной полимерной фракции, имеющей заданную молекулярную массу, тогда как мультимодальные полимеры, которые, например, готовят с помощью смешанных каталитических систем, содержащих, по 15 меньшей мере, два разных каталитических компонента, дающих рост соответственно разным полимерам, имеющим индивидуальные молекулярные массы, в общем, имеют кривую распределения молекулярной массы, имеющую больше чем один пик из-за присутствия множества полимерных фракций, имеющих отдельные молекулярные массы.

Среди различных альтернативных способов, известных для получения 20 мультимодальных полимеров, включая перемешивание после реактора или в расплаве, использование многостадийных реакторов, а также каталитическую полимеризацию в единственном реакторе с использованием смешанной каталитической системы, способной давать такой мультимодальный полимер, 25 каталитическая полимеризация с помощью смешанной каталитической системы является предпочтительной, так как она позволяет получать полимер, имеющий хорошее смешанное состояние в единственном реакторе с помощью единственной каталитической системы.

При ссылке, например, на предпочтительный полимер настоящего изобретения, а 30 именно полиэтилен, в настоящем описании и формуле изобретения выражение "мультимодальный полиэтилен" используется для обозначения полиэтилена, имеющего, по меньшей мере, бимодальную кривую распределения молекулярной массы, имеющую, по меньшей мере, два пика молекулярной массы или, по меньшей 35 мере, точку перегиба на одной стороне максимума, из-за присутствия, по меньшей мере, двух полимерных фракций, имеющих разные молекулярные массы. Мультимодальный полиэтилен может также демонстрировать три или больше пиков молекулярной массы (или, по меньшей мере, две точки перегиба на одной стороне 40 максимума) из-за присутствия, по меньшей мере, трех полимерных фракций, имеющих разные молекулярные массы.

Одной из целей настоящего изобретения является, следовательно, обеспечение 45 способа, делающего возможным надежный каталитический переход за как можно более короткое время, особенно когда, по меньшей мере, вторая из двух несовместимых каталитических систем, предназначенных последовательно применяться в одном реакторе, является системой смешанного типа, т.е. содержащей 50 первый каталитический компонент и второй каталитический компонент.

Заявитель с удивлением обнаружил, что, чтобы получить со второй каталитической 50 системой мультимодальный полимер, имеющий заданные целевые свойства, за самое короткое время, возможное после переключения от первой каталитической системы, несовместимой со второй, удобно, когда вторая реакция полимеризации выполняется так, что в начале второй реакции полимеризации один из двух каталитических



компонентов является более активным, чем другой компонент. Если один из двух каталитических компонентов является более активным в течение заданного исходного времени, фактически, целевые свойства полимера могут быть достигнуты за короткое время после остановки первой полимеризации. Другими словами, с удивлением было обнаружено, что путем дифференциации относительной активности двух каталитических компонентов второй каталитической системы в течение заданного начального времени второй реакции полимеризации достигается улучшенный и более эффективный переход.

В частности, заявитель с удивлением обнаружил, что может быть удобно, когда вторая реакция полимеризации предпочтительно начинается без начальной активности или при относительно низкой начальной активности каталитического компонента, дающего рост полимерной фракции, имеющей относительно высокую молекулярную массу, относительно активности каталитического компонента, дающего рост полимерной фракции, имеющей относительно низкую молекулярную массу.

Согласно формулировке формулы изобретения и более подробному, последующему описанию этот каталитический компонент, который должен быть предпочтительно неактивным или в любом случае менее активным по отношению к другому каталитическому компоненту в начале второй реакции полимеризации, является вторым каталитическим компонентом второй каталитической системы.

Кроме того, заявитель с удивлением обнаружил, что может быть удобно, когда вторая реакция полимеризации предпочтительно начинается без начальной активации или при относительно низкой начальной активации каталитического компонента, дающего рост полимерной фракции, имеющей относительно более узкое распределение молекулярной массы, относительно активности каталитического компонента, дающего рост полимерной фракции, имеющей относительно более широкое распределение молекулярной массы.

Соответственно, настоящее изобретение обеспечивает способ перехода от первой ко второй каталитической системе для полимеризации олефинов в одном реакторе, где первая каталитическая система несовместима со второй каталитической системой, где способ включает стадии:

а) остановки первой реакции полимеризации олефинов, выполняемой в присутствии первой каталитической системы; и

б) выполнения второй реакции полимеризации олефинов в присутствии второй каталитической системы, включающей каталитические компоненты (А) и (В), дающие, соответственно, первую и вторую полиолефиновую фракцию, где  $M_w$  первой полиолефиновой фракции меньше, чем  $M_w$  второй полиолефиновой фракции, и начальная активность каталитического компонента (А) превышает начальную активность каталитического компонента (В).

В настоящем описании и последующей формуле изобретения  $M_w$  обозначает "средневесовую молярную массу" (средневесовую молекулярную массу),  $M_n$  обозначает "среднечисловую молярную массу" (среднечисловую молекулярную массу), а  $M_w/M_n$  представляет собой полидисперсность:  $M_w$  и  $M_n$  определяются в подробных примерах. Если не указано иное, термин "молекулярная масса" следует понимать как  $M_w$ .

Другими словами, вторая реакция полимеризации исходно выполняется так, чтобы делать различной относительную активность между первым каталитическим компонентом (А) и вторым каталитическим компонентом (В) второй каталитической

системы, в частности так, чтобы делать каталитический компонент, дающий рост полиолефиновой фракции, имеющей относительно более высокую молекулярную массу (т.е. каталитический компонент (В)), относительно менее активным по сравнению с активностью каталитического компонента, дающего рост полиолефиновой фракции, имеющей относительно более низкую молекулярную массу (т.е. каталитический компонент (А)), в течение заданного начального времени.

Таким образом, мультимодальный полимер, в котором полимерная фракция, имеющая относительно меньшую молекулярную массу, превышает полимерную фракцию, имеющую относительно более высокую молекулярную массу (если это имеет место), исходно получается в результате второй реакции полимеризации.

Преимущественно, благодаря комбинации этапов, обеспеченных способом данного изобретения, не только нет необходимости опорожнять реактор, но переходное время, требуемое для достижения желаемого качества мультимодального полимера, полученного со второй каталитической системой, является достаточно коротким для выполнения быстрой и надежной замены производства от первого (мономодального или мультимодального) полимера, т.е. полимера, получаемого в первой реакции полимеризации, ко второму мультимодальному полимеру, т.е. полимеру, получаемому во второй реакции полимеризации.

Кроме того, преимущественно достигается уменьшение тонких частиц, что особенно желательно в пленочных приложениях.

Вышеуказанные этапы а) и б) предпочтительно выполняют непрерывным образом, т.е. без какого-либо промежуточного этапа между ними и, в частности, без какого-либо этапа опорожнения реактора. Преимущественно, при ссылке, например, на предпочтительный вариант осуществления, в котором используется реактор с псевдооживленным слоем, нет необходимости опорожнять реактор и наполнять реактор снова свежим полимерным порошком, чтобы образовать новый слой.

Предпочтительно, вторая реакция полимеризации выполняется так, чтобы сделать каталитический компонент, дающий рост полимерной фракции, имеющей относительно более узкое распределение молекулярной массы, менее активным по сравнению с активностью каталитического компонента, дающего рост полимерной фракции, имеющей относительно более широкое распределение молекулярной массы, в течение заданного начального времени.

Первый полимер и второй полимер являются полиолефинами, предпочтительно полиэтиленом или полипропиленом. Предпочтительно, каждый из двух полиолефинов является полиэтиленом. Предпочтительно, и, по меньшей мере, одна первая, и, по меньшей мере, одна вторая полимерная фракция второго полимера являются этиленовыми полимерными фракциями.

Первый или второй, или оба полимера, приготовленные в двух реакциях полимеризации олефинов, предпочтительно представляют собой полиэтилен, предпочтительно, сополимер этилена и, по меньшей мере, одного сомономера, предпочтительно, альфа-олефина. Предпочтительные альфа-олефины содержат олефины, имеющие от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода, например, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен. Особенно предпочтительные сомономеры содержат 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен и еще более предпочтительно 1-бутен, 1-гексен, 1-октен.

Даже если последующие описания будут относиться к гомополимеризации этилена или сополимеризации этилена с, по меньшей мере, одним сомономером в качестве

предпочтительного варианта осуществления, подразумевается, что они применимы также к любому типу полимеризации олефинов.

5 Реактор предпочтительно представляет собой газофазный реактор, предпочтительно газофазный реактор непрерывного действия, в особенности газофазный реактор с псевдооживленным слоем. Однако способ данного изобретения может быть применим также в другой фазе или реакторах, таких как, например, реакции в объеме, в суспензии или в сверхкритической среде в любом из обычных реакторов, используемых для полимеризации олефинов. Другими словами, процессы в 10 растворах, процессы в суспензиях, процессы в перемешиваемой газовой фазе и газофазные процессы в псевдооживленном слое, все являются возможными.

Предпочтительно, первая каталитическая система содержит каталитический компонент и агент, активирующий данный каталитический компонент (сокатализатор).

15 Предпочтительно, первая каталитическая система содержит только один каталитический компонент, т.е. каталитический компонент, имеющий только один активный каталитический компонент, который предназначен для приготовления мономодального полимера.

20 Предпочтительно, первая каталитическая система содержит каталитическую систему Циглера-Натта.

Согласно предпочтительному варианту осуществления каталитическая система Циглера-Натта содержит, по меньшей мере, один каталитический компонент Циглера-Натта, например, один или два каталитических компонента Циглера-Натта.

25 Предпочтительно, каталитическая система Циглера-Натта содержит один каталитический компонент Циглера-Натта.

Как известно в данной области техники, каталитический компонент Циглера-Натта, в общем, состоит из комплекса алкила или галогенида основного металла с солью переходного металла.

30 Предпочтительно, каталитическая система Циглера-Натта содержит каталитический компонент Циглера-Натта и, дополнительно, агент, активирующий данный каталитический компонент Циглера-Натта.

35 Предпочтительно, агент, активирующий каталитический компонент Циглера-Натта, содержит металлоорганическое соединение, предпочтительно металлоорганическое соединение металла группы 1, 2 или 3. Предпочтительно, первый активирующий агент выбирают из группы, содержащей, предпочтительно состоящей из: металлоорганических алкилов, алкоксидов и галогенидов.

40 Предпочтительные металлоорганические соединения содержат алкилы лития, алкилы магния или цинка, алкилгалогениды магния, алкилы алюминия, алкилы кремния, алкоксиды кремния и алкилгалогениды кремния. Более предпочтительно, металлоорганические соединения содержат алкилы алюминия и алкилы магния. Еще 45 более предпочтительно, металлоорганические соединения содержат алкилы алюминия, предпочтительно соединения триалкилалюминия. Предпочтительно, алкилы алюминия содержат, например, триметилалюминий (ТМАЛ), триэтилалюминий (ТЭАЛ), три-изобутилалюминий (ТИБАЛ) и три-н-гексилалюминий (ТНГАЛ), и подобные.

50 Согласно альтернативному варианту осуществления первая каталитическая система содержит металлоценовый катализатор.

Согласно альтернативному варианту осуществления первая каталитическая

система содержит катализатор Phillips.

Как известно, катализаторы Phillips, в общем, представляют собой катализаторы на основе оксида хрома.

Предпочтительно, вторая каталитическая система содержит одноцентровый каталитический компонент и неоднородный каталитический компонент.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения выражение "одноцентровый каталитический компонент" используется для обозначения каталитического компонента, содержащего координационный комплекс металла, способный к полимеризации мономера, особенно олефинового мономера, предпочтительно этилена, и, возможно, по меньшей мере, одного сомономера, предпочтительно альфа-олефина, с получением полиолефина, соответственно полиэтилена, имеющего узкое распределение молекулярной массы.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения полиолефин, предпочтительно полиэтилен, имеет узкое распределение молекулярной массы, когда полиолефин, соответственно полиэтилен, имеет полидисперсность  $M_w/M_n$  меньшую или равную 5, предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 5, более предпочтительно от 1,5 до 3, еще более предпочтительно от 2 до 3.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения выражение "неоднородный каталитический компонент" используется для обозначения каталитического компонента, дающего рост полиолефину, имеющему полидисперсность выше чем 5. В качестве иллюстративного примера, координационные соединения переходного металла, содержащие, по меньшей мере, один лиганд не металлоценового типа, катализаторы Циглера-Натта и катализаторы Phillips, могут рассматриваться как примеры неоднородных катализаторов.

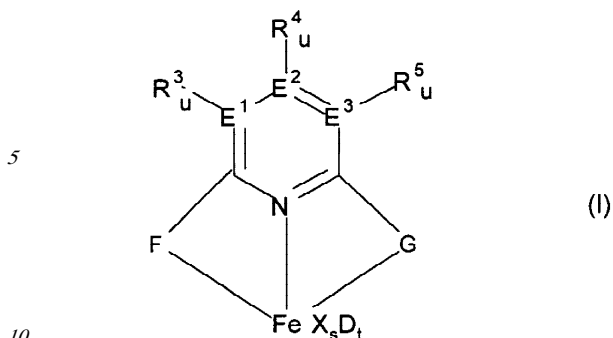
Предпочтительно, вторая каталитическая система содержит каталитический компонент с последним переходным металлом, содержащий, по меньшей мере, один лиганд не металлоценового типа, и одноцентровый каталитический компонент, предпочтительно металлоценовый каталитический компонент.

Предпочтительно, вторая каталитическая система содержит, в качестве первого каталитического компонента, каталитический компонент с последним переходным металлом для олефиновых полимеров с помощью координационной полимеризации, более предпочтительно на основе групп 8-10 периодической таблицы элементов, еще более предпочтительно, выбранный из группы, содержащей, предпочтительно состоящей из Fe, Ni, Pd, Co.

Предпочтительно, первый каталитический компонент второго катализатора предпочтительно содержит железный каталитический компонент, предпочтительно имеющий тридентатный лиганд, несущий, по меньшей мере, два орто, орто-дизамещенных арильных радикала.

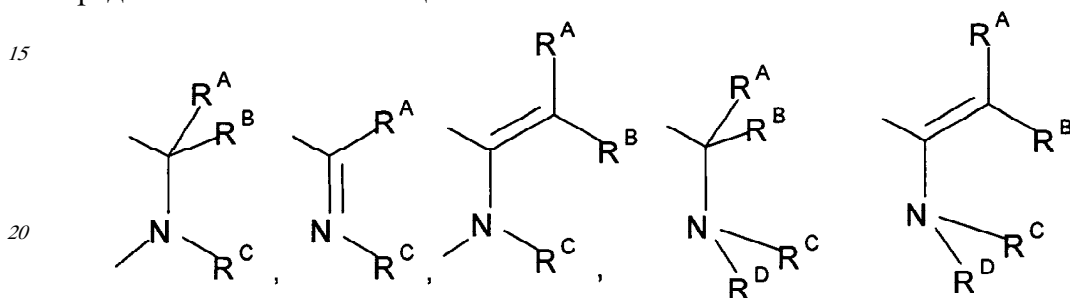
Предпочтительными железными каталитическими компонентами могут быть железные каталитические компоненты, описанные в патентной заявке WO 2005/103100.

Предпочтительные железные каталитические компоненты представляют собой комплексы переходных металлов с, по меньшей мере, одним лигандом со следующей общей формулой (I):



где переменные имеют следующее значение:

F и G независимо один от другого выбирают из группы, содержащей, предпочтительно состоящей из:



$R^3$ - $R^5$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале,  $NR^{12A}_2$ ,  $OR^{12A}$ , галоген,  $SiR^{11A}_3$  или пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O или S, где органические радикалы  $R^{3A}$ - $R^{10A}$  могут также быть замещены галогенами,  $NR^{12A}_2$ ,  $OR^{12A}$  или  $SiR^{11A}_3$ , и/или в каждом случае два радикала  $R^{3A}$ - $R^{5A}$  и/или в каждом случае два радикала  $R^{6A}$ - $R^{10A}$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо, и/или в каждом случае два радикала  $R^{3A}$ - $R^{5A}$  и/или в каждом случае два радикала  $R^{6A}$ - $R^{10A}$  соединяются друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O или S,

$R^{11A}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, и/или два радикала  $R^{11A}$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо,

$R^{12A}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или  $SiR^{11A}_3$ , где органические радикалы  $R^{12A}$  могут также быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала  $R^{12A}$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо,

$R^A$ ,  $R^B$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или  $SiR^{11A}_3$ , где органические радикалы  $R^A$ ,  $R^B$  могут также быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала  $R^A$ ,  $R^B$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное

кольцо,

$R^C$ ,  $R^D$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или  $SiR^{11A}_3$ , где органические радикалы  $R^C$ ,  $R^D$  могут также быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала  $R^C$ ,  $R^D$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо,

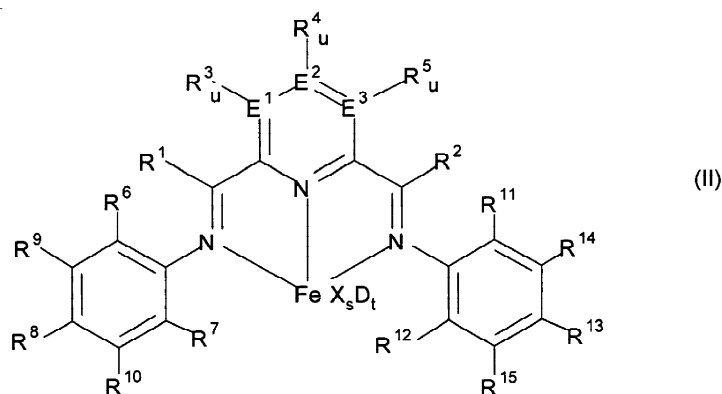
$E^1$ - $E^3$  независимо один от другого обозначают углерод или азот, и независимо один от другого равны 0 для  $E^1$ - $E^3$  в виде азота и 1 для  $E^1$ - $E^3$  в виде углерода,

$X$  независимо один от другого обозначают фтор, хлор, бром, иод, водород,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{10}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале,  $NR^{13A}_2$ ,  $OR^{13A}$ ,  $SR^{13A}$ ,  $SO_3R^{13A}$ ,  $OC(O)R^{13A}$ ,  $CN$ ,  $SCN$ ,  $\beta$ -дикетонат,  $CO$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  или объемные некоординирующие анионы, где органические радикалы  $X^A$  могут также быть замещены галогенами и/или, по меньшей мере, один радикал  $R^{13A}$  и радикалы  $X$  возможно соединяются друг с другом,

$R^{13A}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или  $SiR^{14A}_3$ , где органические радикалы  $R^{13A}$  могут также быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала  $R^{13A}$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо,

$R^{14A}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, где органические радикалы  $R^{14A}$  могут также быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала  $R^{14A}$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо, s равно 1, 2, 3 или 4, t равно 0-4.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, по меньшей мере, один железный катализатор имеет формулу (II):



где переменные имеют следующее значение:

$R^1$ - $R^2$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале

и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O или S, где органические радикалы  $R^1-R^2$  могут также быть замещены галогенами,  $NR^{16}_2$ ,  $OR^{16}$  или  $SiR^{17}_3$ , и/или два радикала  $R^1-R^2$  могут также соединяться с  $R^3-R^5$ , образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо,

$R^3-R^{15}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале,  $NR^{16}_2$ ,  $OR^{16}$ , галоген,  $SiR^{17}_3$ , или пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O или S, где органические радикалы  $R^3-R^{15}$  могут также быть замещены галогенами,  $NR^{16}_2$ ,  $OR^{16}$  или  $SiR^{17}_3$ , и/или в каждом случае два радикала  $R^3-R^5$  могут соединяться друг с другом и/или в каждом случае два радикала  $R^6-R^{10}$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо, и/или в каждом случае два радикала  $R^{11}-R^5$  могут также соединяться друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо, и/или в каждом случае два радикала  $R^3-R^{15}$  соединяются друг с другом, и/или в каждом случае два радикала  $R^6-R^{10}$  соединяются друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, и/или в каждом случае два радикала  $R^{11}-R^{15}$  соединяются друг с другом, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O или S, где, по меньшей мере, один из радикалов  $R^6-R^{15}$  представляет собой хлор, бром, иод,  $CF_3$  или  $OR^{11}$ ,

где, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из  $R^6-R^8$  и  $R^{11}-R^{13}$ , представляет собой хлор, бром, иод,  $CF_3$  или  $OR^{11}$ ,

$R^{16}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или  $SiR^{17}_3$ , где органические радикалы  $R^{16}$  могут также быть замещены галогенами, и в каждом случае два радикала  $R^{16}$  могут также соединяться, образуя пяти- или шестичленное кольцо,

$R^{17}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1-C_{22}$ -алкил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -арил или арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, и в каждом случае два радикала  $R^{17}$  могут также соединяться, образуя пяти- или шестичленное кольцо,

$E^1-E^3$  независимо один от другого обозначают углерод, азот или фосфор, в особенности углерод, и

и независимо один от другого равны 0 для  $E^1-E^3$  в виде азота или фосфора и 1 для  $E^1-E^3$  в виде углерода,

X независимо один от другого обозначают фтор, хлор, бром, иод, водород,  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_2-C_{10}$ -алкенил,  $C_6-C_{20}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, где органические радикалы X могут также быть замещены  $R^{18}$ ,  $NR^{18}_2$ ,  $OR^{18}$ ,  $SR^{18}$ ,  $SO_3R^{18}$ ,  $OC(O)R^{18}$ , CN, SCN,  $\beta$ -дикетонатом, CO,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  или объемными некоординирующими анионами, и радикалы X, если подходит, соединяются друг с другом,

$R^{18}$  независимо один от другого обозначают водород,  $C_1-C_{20}$ -алкил,  $C_2-C_{20}$ -

алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или SiR<sup>19</sup><sub>3</sub>, где органические радикалы R<sup>18</sup> могут также быть замещены галогенами или азот- и кислородсодержащими группами, и в каждом случае два радикала R<sup>18</sup> могут также соединяться, образуя пяти- или шестичленное кольцо,

R<sup>19</sup> независимо один от другого обозначают водород, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, арилалкил, имеющий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, где органические радикалы R<sup>19</sup> могут также быть замещены галогенами или азот- и кислородсодержащими группами, и в каждом случае два радикала R<sup>19</sup> могут также соединяться, образуя пяти- или шестичленное кольцо,

s равно 1, 2, 3 или 4, в особенности 2 или 3,

D представляет собой нейтральный донор и

t равно 0-4, в особенности 0, 1 или 2.

Предпочтительно, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R<sup>6</sup>-R<sup>8</sup> и R<sup>11</sup>-R<sup>13</sup>, представляет собой хлор, бром, иод, CF<sub>3</sub> или OR<sup>11</sup>.

Три атома E<sup>1</sup>-E<sup>3</sup> в молекуле могут быть одинаковыми или разными. Если E<sup>1</sup> является фосфором, то E<sup>2</sup> - E<sup>3</sup> предпочтительно каждый является углеродом. Если E<sup>1</sup> является азотом, то E<sup>2</sup>-E<sup>3</sup> предпочтительно каждый является азотом или углеродом, в особенности углеродом.

и независимо один от другого равняется 0 для E<sup>1</sup>-E<sup>3</sup> в виде азота или фосфора и 1 для E<sup>1</sup>-E<sup>3</sup> в виде углерода.

R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> может варьироваться в широком диапазоне. Возможные органические заместители R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>, например, следующие: C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-алкил, который может быть линейным или разветвленным, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7 членный циклоалкил, который может в свою очередь нести C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкильную группу и/или C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-арильную группу в качестве заместителей, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным, и в котором двойная связь может быть внутренней или конечной, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил, C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-арил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами, например, фенил, нафтил, бифенил, антранил, о-, м-, п-метилфенил, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил, или арилалкил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами, например, бензил, о-, м-, п-метилбензил, 1- или 2-этилфенил, где два радикала R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> могут также соединяться, образуя 5-, 6- или 7-членное кольцо и/или два соседних радикала R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> могут соединяться, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, содержащий, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> могут также быть замещены галогенами, такими как фтор, хлор или бром. Кроме того, R<sup>3</sup>-R<sup>15</sup> может также представлять собой аминоксиды NR<sup>16</sup><sub>2</sub> или SiR<sup>17</sup><sub>3</sub>, алкокси или арилокси OR<sup>16</sup>, например, диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метокси, этокси или изопропокси, или галоген, такой как



фтор, хлор или бром. Дополнительные возможные радикалы  $R^{16}$  и  $R^{17}$  более подробно описаны ниже. Два  $R^{16}$  и/или  $R^{17}$  могут также соединяться, образуя 5- или 6-членное кольцо.  $SiR^{17}_3$  радикалы могут также присоединяться к  $E^1-E^3$  через кислород или азот.

5 Примерами  $R^{17}$  являются триметилсилилокси, триэтилсилилокси, бутилдиметилсилилокси, трибутилсилилокси или три-трет-бутилсилилокси.

Заместители  $R^3-R^{15}$  могут варьироваться в широком диапазоне, пока, по меньшей мере, один радикал  $R$  из  $R^6-R^{15}$  представляет собой хлор, бром, иод,  $CF_3$  или  $OR^{11}$ .

10 Возможные органические заместители  $R^3-R^{15}$ , например, следующие:  $C_1-C_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7 членный циклоалкил, который может в свою очередь нести  $C_1-C_{10}$ -алкильную группу и/или  $C_6-C_{10}$ -арильную группу в качестве  
15 заместителей, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2-C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным, и в котором двойная связь может быть внутренней или конечной, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или  
20 циклооктадиенил,  $C_6-C_{22}$ -арил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами, например, фенил, нафтил, бифенил, антранил, о-, м-, п-метилфенил, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил, или арилалкил, который может быть замещен  
25 дополнительными алкильными группами, например, бензил, о-, м-, п-метилбензил, 1- или 2-этилфенил, где два радикала  $R^3-R^5$  и/или два соседних радикала  $R^6-R^{15}$  могут также соединяться, образуя 5-, 6- или 7-членное кольцо, и/или два соседних радикала  $R^3-R^5$  и/или два соседних радикала  $R^6-R^{15}$  могут соединяться, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, содержащий, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы  $R^3-R^5$  и/или  $R^6-R^{15}$  могут также  
30 быть замещены галогенами, такими как фтор, хлор или бром. Кроме того,  $R^3-R^{15}$  может также представлять собой amino  $NR^{16}_2$  или  $SiR^{17}_3$ , алкокси или арилокси  $OR^{16}$ , например, диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метокси, этокси или изопропокси, или галоген, такой как фтор, хлор или бром. Дополнительные возможные радикалы  $R^{16}$  и  $R^{17}$  более подробно описаны ниже. Два  $R^{16}$  и/или  $R^{17}$  могут также соединяться, образуя 5- или 6-членное кольцо.  $SiR^{17}_3$  радикалы могут также присоединяться к  $E^1-E^3$  через кислород или азот. Примерами  $R^{17}$  являются  
40 триметилсилилокси, триэтилсилилокси, бутилдиметилсилилокси, трибутилсилилокси или три-трет-бутилсилилокси.

Предпочтительными радикалами  $R^3-R^5$  являются водород, метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, орто-диалкил- или -дихлорзамещенные  
45 фенилы, триалкил- или трихлорзамещенные фенилы, нафтил, бифенил и антранил. Особенно предпочтительными кремнийорганическими заместителями являются триалкилсилильные группы, имеющие от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале, в особенности триметилсилильные группы.  
50

Предпочтительными радикалами  $R^6-R^{15}$  являются водород, метил, трифторметил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, фтор, хлор и бром, где, по меньшей мере,

один из радикалов  $R^6$ - $R^{15}$  представляет собой хлор, бром, иод,  $CF_3$  или  $OR^{11}$ .

Предпочтительно, по меньшей мере, один радикал  $R$  из группы, состоящей из  $R^6$ - $R^8$  и  $R^{11}$ - $R^{13}$ , представляет собой хлор, бром или  $CF_3$ , и, по меньшей мере, один радикал  $R$  из группы, состоящей из  $R^6$ - $R^8$  и  $R^{11}$ - $R^{13}$ , представляет собой водород или  $C_1$ - $C_4$ -алкил, где данный алкил может быть линейным или разветвленным, в особенности, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил или трет-бутил.

В особенности, по меньшей мере, один радикал  $R$  из группы, состоящей из  $R^6$ - $R^8$  и  $R^{11}$ - $R^{13}$ , представляет собой хлор или бром, и, по меньшей мере, один радикал  $R$  из группы, состоящей из  $R^6$ - $R^8$  и  $R^{11}$ - $R^{13}$ , представляет собой водород или метил.

Предпочтительно  $R^6$  и/или  $R^{11}$  представляют собой хлор или бром, и  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{12}$  и/или  $R^{13}$  представляют собой водород или метил. В другом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения  $R^6$  и  $R^8$  и/или  $R^{11}$  и  $R^{13}$  представляют собой хлор или бром, и  $R^7$  и/или  $R^{12}$  представляют собой водород или метил. В дополнительном предпочтительном варианте осуществления  $R^6$  и  $R^{11}$  являются идентичными, и/или  $R^7$  и  $R^{12}$  являются идентичными, и/или  $R^8$  и  $R^{13}$  являются идентичными, где, по меньшей мере, одна пара идентичных остатков  $R$  представляет собой хлор или бром. В другом предпочтительном варианте осуществления  $R^6$  и  $R^{11}$  являются различными, и/или  $R^7$  и  $R^{12}$  являются различными, и/или  $R^8$  и  $R^{13}$  являются различными, где, по меньшей мере, остаток  $R$  представляет собой хлор или бром. Особое предпочтение отдается железным компонентам, в которых, по меньшей мере, один остаток  $R$   $R^6$ - $R^8$  и/или  $R^{11}$ - $R^{13}$  представляет собой хлор.

В особенности, по меньшей мере, один радикал  $R$  из группы, состоящей из  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{14}$  и  $R^{15}$  представляет собой водород или  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть также замещен галогенами, например, метил, трифторметил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил или винил. Особое предпочтение отдается  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{14}$  и  $R^{15}$ , которые представляют собой водород или метил, этил, н-пропил, н-бутил, предпочтительно водород. В особенности,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{14}$  и  $R^{15}$  являются идентичными.

Вариация радикалов  $R^{16}$  позволяет, например, тонко регулировать физические свойства, такие как растворимость. Возможные органические заместители  $R^{16}$ , например, следующие:  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил, 5-7 членный циклоалкил, который может в свою очередь нести  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу в качестве заместителя, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным, и в котором двойная связь может быть внутренней или конечной, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами и/или N- или O-содержащими радикалами, например, фенил, нафтил, бифенил, антранил, о-, м-, п-метилфенил, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил, 2-метоксифенил, 2-N,N-диметиламинофенил, или арилалкил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами, например, бензил, о-, м-, п-метилбензил, 1- или 2-этилфенил, где два радикала  $R^{16}$  могут также соединяться, образуя 5- или 6-членное кольцо, и

органические радикалы  $R^{16}$  могут также быть замещены галогенами, такими как фтор, хлор или бром.

5 Возможные радикалы  $R^{17}$  в кремнийорганических заместителях  $SiR^{17}_3$  являются такими же радикалами, как было описано выше для  $R^1-R^2$ , где два радикала  $R^{17}$  могут также соединяться, образуя 5- или 6-членное кольцо, например, триметилсилил, триэтилсилил, бутилдиметилсилил, трибутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Предпочтение отдается использованию  $C_1-C_{10}$ -алкила, такого как метил, этил, н-пропил, н-бутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, а также винила, аллила, бензила и фенила в качестве радикалов  $R^{17}$ .

10 Лиганды X являются результатом, например, выбора соответствующих исходных соединений металлов, используемых для синтеза железного каталитического компонента, но могут также меняться впоследствии. Возможными лигандами X являются, в частности, галогены, такие как фтор, хлор, бром или иод, в особенности хлор. Алкильные радикалы, такие как метил, этил, пропил, бутил, винил, аллил, фенил или бензил, также являются подходящими лигандами X, где данные органические радикалы могут также быть замещенными  $R^{18}$ . В качестве дополнительных лигандов X можно упомянуть, только в виде примера, а не исключительно, трифторацетат,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  и слабо координирующие или не координирующие анионы (ср.

20 например S.Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), например,  $B(C_6F_5)_4^-$ . Амиды, алкоксиды, сульфонаты, карбоксилаты и  $\beta$ -дикетонаты также являются особенно подходящими лигандами X. Некоторые из этих замещенных лигандов X особенно предпочтительно применимы, так как они получают из дешевых и легкодоступных исходных материалов. Таким образом, особенно предпочтительным является вариант осуществления, в котором X представляет собой диметиламид, метоксид, этоксид, изопропоксид, феноксид, нафтоксид, трифлат, п-толуолсульфонат, ацетат или ацетилацетонат.

30 Число s лигандов X зависит от степени окисления железа. Число s может, таким образом, не задаваться в обычных терминах. Степень окисления железа в каталитически активных комплексах обычно известна специалистам в данной области техники. Однако также можно использовать комплексы, степень окисления которых не соответствует степени окисления активного катализатора. Такие комплексы могут затем соответственно восстанавливаться или окисляться с помощью подходящих активаторов. Предпочтение отдается использованию железных комплексов в степени окисления +3 или +2.

40 D является незаряженным донором, в особенности незаряженным основанием Льюиса или кислотой Льюиса, например, амины, спирты, простые эфиры, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, сульфиды или фосфины, которые могут присоединяться к железному центру или иначе присутствовать в виде остаточного растворителя после приготовления железных каталитических компонентов.

45 Число t лигандов D может быть от 0 до 4 и часто зависит от растворителя, в котором готовят комплекс железа, и времени, в течение которого сушат полученные комплексы, и может быть также не целым числом, таким как 0,5 или 1,5. В особенности, t равно 0, 1-2.

50 Предпочтительными железными каталитическими компонентами с формулой (II) являются 2,6-бис[1-(2-хлор-4,6-диметилфенилимино)этил]пиридин железо (II) хлорид; 2,6-бис[1-(2-хлор-6-метилфенилимино)этил]пиридин железо (II) дихлорид, 2,6-бис[1-(2,6-дихлорфенилимино)этил]пиридин железо (II) дихлорид, 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-

метилфенилимино)этил]пиридин железо (II) дихлорид, 2,6-бис[1-(2,6-дифторфенилимино)этил]пиридин железо (II) дихлорид, 2,6-бис[1-(2,6-дибромфенилимино)этил]пиридин железо (II) дихлорид или соответствующие дибромиды или трибромиды.

5 Приготовление данных комплексов железа описано, например, в J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 и WO 98/27124.

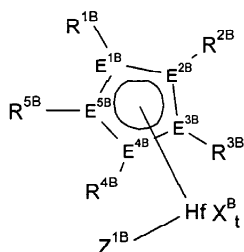
10 Предпочтительно, вторая каталитическая система содержит в качестве второго каталитического компонента катализатор с переходным металлом начала периода для полимеризации олефинов путем координационной полимеризации, более предпочтительно катализаторы на основе групп 4-6 периодической таблицы элементов, еще более предпочтительно, выбранные из группы, состоящей из Ti, V, Cr, Zr, Hf.

15 Предпочтительно, второй каталитический компонент второй каталитической системы содержит моноциклопентадиенильный комплекс металла из групп 4-6 периодической таблицы элементов, циклопентадиенильная система которого предпочтительно замещена незаряженным донором или гафноценом.

20 Для целей настоящего изобретения незаряженный донор представляет собой незаряженную функциональную группу, содержащую элемент группы 15 или 16 периодической таблицы. Примеры циклопентадиенильных комплексов описаны в патентной заявке WO2005/103100.

25 Предпочтительными одноцентровыми каталитическими компонентами, подходящими в качестве вторых каталитических компонентов второй каталитической системы, могут быть катализаторы полимеризации, основанные на моноциклопентадиенильном комплексе металла из групп 4-6 периодической таблицы элементов, предпочтительно гафноценовые каталитические компоненты, такие как, например, циклопентадиенильные комплексы. Циклопентадиенильными комплексами 30 могут быть, например, связанные или не связанные мостиком бисциклопентадиенильные комплексы, как описано, например, в EP 129368, EP 561479, EP 545304 и EP 576970, моноциклопентадиенильные комплексы, такие как связанные мостиком амидоциклопентадиенильные комплексы, описанные, например, в EP 416815, многоядерные циклопентадиенильные комплексы, как описано в 35 EP 632063, пи-лиганд-замещенные тетрагидропенталены, как описано в EP 659758, или пи-лиганд-замещенные тетрагидроиндены, как описано в EP 661300.

Особенно предпочтительными гафноценами являются комплексы гафния со следующей общей формулой:



где заместители и индексы имеют следующие значения:

50 X<sup>B</sup> обозначает фтор, хлор, бром, иод, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-алкенил, C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>-арил, алкиларил, имеющий от 1 до 10 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 20 атомов углерода в арильной части, -OR<sup>6B</sup> или -NR<sup>6B</sup>R<sup>7B</sup>, или два радикала X<sup>B</sup> образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд, в особенности, 1,3-

диеновый лиганд, и радикалы  $X^B$  являются идентичными или разными и могут соединяться друг с другом,

$E^{1B}$ - $E^{5B}$  каждый обозначает углерод или не более чем один из  $E^{1B}$ - $E^{5B}$  обозначает фосфор или азот, предпочтительно углерод,

$t$  равно 1, 2 или 3 и в зависимости от валентности Hf является таким, что металлоценовый комплекс с общей формулой (I) является незаряженным,

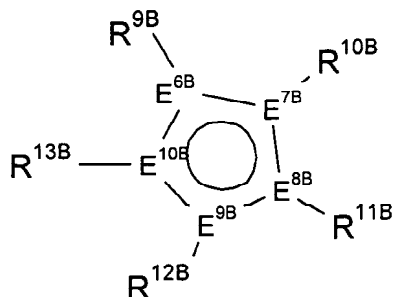
где

$R^{6B}$  и  $R^{7B}$  каждый обозначает  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_5$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, фторалкил или фторарил, имеющий каждый от 1 до 10 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 20 атомов углерода в арильной части и

$R^{1B}$ - $R^{5B}$  каждый обозначает независимо друг от друга водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, 5- - 7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который может в свою очередь нести  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильные группы в виде заместителей,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 16 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 21 атомов углерода в арильной части,  $NR^{8B}_2$ ,  $N(SiR^{8B}_3)_2$ ,  $OR^{8B}$ ,  $OSiR^{8B}_3$ ,  $SiR^{8B}_3$ , где органические радикалы  $R^{1B}$ - $R^{5B}$  могут быть также замещены галогенами и/или два радикала  $R^{1B}$ - $R^{5B}$ , в особенности, соседние радикалы, могут также соединяться, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо, и/или два соседних радикала  $R^{1D}$ - $R^{5D}$  могут соединяться, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, содержащий, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, где

радикалы  $R^{8B}$  могут быть одинаковыми или разными и каждый может представлять собой  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил,  $C_1$ - $C_4$ -алкокси или  $C_6$ - $C_{10}$ -арилокси и

$Z^{1B}$  представляет собой  $X^B$  или



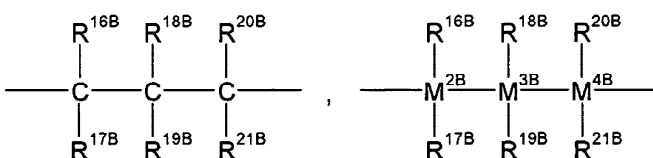
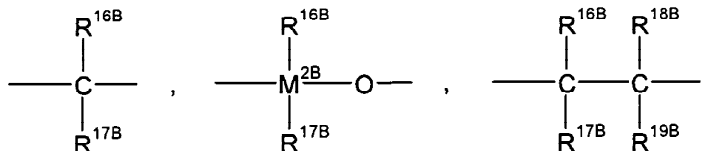
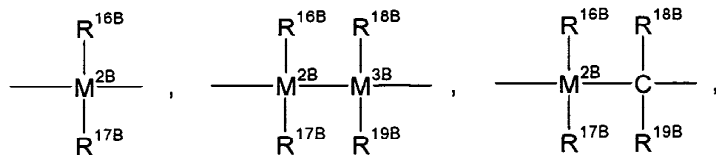
где радикалы  $R^{9B}$ - $R^{13B}$  каждый обозначает независимо друг от друга водород,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, 5- - 7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который может в свою очередь нести  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильные группы в виде заместителей,  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, арилалкил, имеющий от 1 до 16 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 21 атомов углерода в арильной части,  $NR^{14B}_2$ ,  $N(SiR^{14B}_3)_2$ ,  $OR^{14B}$ ,  $OSiR^{14B}_3$ ,  $SiR^{14B}_3$ , где органические радикалы  $R^{9B}$ - $R^{13B}$  могут быть также замещены галогенами и/или два радикала  $R^{9B}$ - $R^{13B}$ , в особенности, соседние радикалы, могут также соединяться, образуя пяти-, шести- или семичленное кольцо, и/или два соседних радикала  $R^{9B}$ - $R^{13B}$  могут соединяться, образуя пяти-, шести- или семичленный гетероцикл, содержащий, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, где

радикалы  $R^{14B}$  являются одинаковыми или разными и каждый может представлять собой  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил,  $C_1$ - $C_4$ -алкокси или  $C_6$ - $C_{10}$ -арилокси,

$E^{6B}-E^{10B}$  каждый обозначает углерод или не более чем один из  $E^{6B}-E^{10B}$  обозначает фосфор или азот, предпочтительно углерод,

или где радикалы  $R^{4B}$  и  $Z^{1B}$  вместе образуют  $-R^{15B}-A^{1B}$ -группу, где

$R^{15B}$  представляет собой



$=BR^{16B}$ ,  $=BNR^{16B}R^{17B}$ ,  $=AIR^{16B}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{16B}$ ,  $=CO$ ,  $=PR^{16B}$

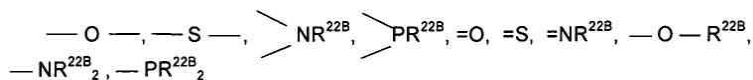
или  $=P(O)R^{16B}$ ,

где

$R^{16B}-R^{21B}$  являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой атом водорода, атом галогена, триметилсилильную группу,  $C_1-C_{10}$ -алкильную группу,  $C_1-C_{10}$ -фторалкильную группу,  $C_6-C_{10}$ -фторарильную группу,  $C_6-C_{10}$ -арильную группу,  $C_1-C_{10}$ -алкокси группу,  $C_7-C_{15}$ -алкиларилокси группу,  $C_2-C_{10}$ -алкенильную группу,  $C_7-C_{40}$ -арилалкильную группу,  $C_8-C_{40}$ -арилалкенильную группу или  $C_7-C_{40}$ -алкиларильную группу, или два соседних радикала вместе с соединяющими их атомами образуют насыщенное или ненасыщенное кольцо, имеющее от 4 до 15 атомов углерода, и

$M^{2B}-M^{4B}$  каждый обозначают кремний, германий или олово, или предпочтительно кремний,

$A^{18}$  представляет собой



или незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую кольцевую систему, где

радикалы  $R^{22B}$  каждый обозначает независимо друг от друга  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_6-C_{15}$ -арил,  $C_3-C_{10}$ -циклоалкил,  $C_7-C_{18}$ -алкиларил или  $Si(R^{23B})_3$ ,

$R^{23B}$  представляет собой водород,  $C_1-C_{10}$ -алкил,  $C_6-C_{15}$ -арил, который может в свою очередь нести  $C_1-C_4$ -алкильные группы в виде заместителей, или  $C_3-C_{10}$ -циклоалкил,

$v$  равно 1 или, когда  $A^{1B}$  представляет собой незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую кольцевую систему, также может равняться 0 или где радикалы  $R^{4B}$  и  $R^{12B}$  вместе образуют  $-R^{15B}$ -группу.

$A^{1B}$  может, например, вместе с мостиком  $R^{15B}$  формировать амин, простой эфир, тиоэфир или фосфин. Однако  $A^{1B}$  может также представлять собой незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую ароматическую кольцевую систему, которая содержит гетероатомы из группы, состоящей из кислорода, серы, азота и фосфора в дополнение к углеродам кольца. Примеры 5-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или атомов серы или кислорода в качестве кольцевых элементов в добавление к атомам углерода представляют собой 2-фурил, 2-тиенил, 2-пирролил, 3-изоксазолил, 5-изоксазолил, 3-изотиазолил, 5-изотиазолил, 1-пиразолил, 3-пиразолил, 5-пиразолил, 2-оксазолил, 4-оксазолил, 5-оксазолил, 2-тиазолил, 4-тиазолил, 5-тиазолил, 2-имидазолил, 4-имидазолил, 5-имидазолил, 1,2,4-оксадиазол-3-ил, 1,2,4-оксадиазол-5-ил, 1,3,4-оксадиазол-2-ил и 1,2,4-триазол-3-ил. Примеры 6-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или атом фосфора представляют собой 2-пиридинил, 2-фосфабензенил, 3-пиразинил, 2-пиримидинил, 4-пиримидинил, 2-пиразинил, 1,3,5-триазин-2-ил и 1,2,4-триазин-3-ил, 1,2,4-триазин-5-ил и 1,2,4-триазин-6-ил. Данные 5-членные и 6-членные гетероарильные группы также могут быть замещены  $C_1$ - $C_{10}$ -алкилом,  $C_6$ - $C_{10}$ -арилом, алкиларилом, имеющим от 1 до 10 атомов углерода в алкильной части и 6-10 атомов углерода в арильной части, триалкилсилилом или галогенами, такими как фтор, хлор или бром, или могут быть конденсированными с одним или несколькими ароматическими или гетероароматическими соединениями. Примеры бензо-конденсированных, 5-членных гетероарильных групп представляют собой 2-индолил, 7-индолил, 2-кумаронил, 7-кумаронил, 2-тионафтенил, 7-тионафтенил, 3-индазолил, 7-индазолил, 2-бензимидазолил и 7-бензимидазолил. Примеры бензо-конденсированных, 6-членных гетероарильных групп представляют собой 2-хинолил, 8-хинолил, 3-циннолил, 8-циннолил, 1-фталазил, 2-хиназолил, 4-хиназолил, 8-хиназолил, 5-хиноксалил, 4-акридил, 1-фенантридил и 1-феназил. Названия и нумерация гетероциклов взяты из L.Fieser and M.Fieser, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 3<sup>rd</sup> revised edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1957.

Радикалы  $X^B$  в общей формуле (III) предпочтительно являются одинаковыми, предпочтительно фтор, хлор, бром,  $C_1$ - $C_7$ -алкил или аралкил, в особенности хлор, метил или бензил.

Синтез таких комплексов можно выполнять с помощью известных способов, причем реакция соответственно замещенных циклических углеводородных анионов с галогенидами гафния является предпочтительной. Примеры соответствующих препаративных способов описаны, например, в *Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989), 359-370.

Гафноцены могут использоваться в *Rac* или псевдо-*Rac* форме. Термин псевдо-*Rac* относится к комплексам, в которых два циклопентадиенильных лиганда находятся в *Rac* положении относительно друг друга, когда все другие заместители комплекса игнорируются.

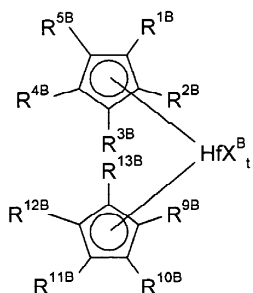
Примеры подходящих гафноценов представляют собой, среди прочего, метиленбис(циклопентадиенил)гафний дихлорид, метиленбис(3-метиленциклопентадиенил)гафний дихлорид, метиленбис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, метиленбис(инденил)гафний дихлорид, метиленбис(тетрагидроинденил)гафний дихлорид, изопропилиденбис(циклопентадиенил)гафний дихлорид, изопропилиденбис(3-триметилсилилциклопентадиенил)гафний дихлорид, изопропилиденбис(3-





изопропил-4-(1-нафтил)инденил)(2-метил-4-(1-нафтил)инденил)гафний дихлорид, диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафний дихлорид, диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-этил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафний дихлорид, диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[3',5'-бис-трет-бутилфенил]инденил)гафний дихлорид, диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[1'-нафтил]инденил)гафний дихлорид и этилен(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафний дихлорид, а также соответствующие диметилгафний, моноклормоно(алкиларилокси)гафний и ди(алкиларилокси)гафний соединения. Данные комплексы могут быть использованы в gas форме, meso форме или в виде их смеси.

Среди гафноценов с указанной выше общей формулой, гафноцены со следующей формулой являются предпочтительными.



Среди соединений с формулой (V) предпочтение отдается тем, в которых:

$X^B$  представляет собой фтор, хлор, бром,  $C_1$ - $C_4$ -алкил или бензил, или два радикала  $X^B$  образуют замещенный или незамещенный бутадиеновый лиганд,  $t$  равно 1 или 2, предпочтительно 2,

$R^{1B}$ - $R^{5B}$  каждый представляет собой водород,  $C_1$ - $C_8$ -алкил,  $C_6$ - $C_8$ -арил,  $NR^{8B}_2$ ,  $OSiR^{8B}_3$  или  $Si(R^{8B})_3$  и

$R^{9B}$ - $R^{13B}$  каждый представляет собой водород,  $C_1$ - $C_8$ -алкил или  $C_6$ - $C_8$ -арил,  $NR^{14B}_2$ ,  $OSiR^{14B}_3$  или  $Si(R^{14B})_3$

или в каждом случае два радикала  $R^{1B}$ - $R^{5B}$  и/или  $R^{9B}$ - $R^{13B}$  вместе с  $C_5$  кольцом образуют инденил, флуоренил или замещенную инденильную или флуоренильную систему.

Гафноцены с формулой (V), в которой циклопентадиенильные радикалы идентичны, являются особенно подходящими.

Примеры особенно подходящих соединений с формулой (V) представляют собой, среди прочего:

бис(циклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(инденил)гафний дихлорид, бис(флуоренил)гафний дихлорид, бис(тетрагидроинденил)гафний дихлорид, бис(пентаметилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(триметоксилсилилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(этилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(изобутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(3-бутенилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(метилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(1,3-ди-трет-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(трифторметилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(трет-

бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(фенилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(N,N-диметиламинометилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(1,3-диметилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(1-н-бутил-3-метилциклопентадиенил)гафний дихлорид, (циклопентадиенил)(метилциклопентадиенил)гафний дихлорид, (циклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, (метилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, (циклопентадиенил)(1-метил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(тетраметилциклопентадиенил)гафний дихлорид, а также соответствующие соединения диметилгафния.

Дополнительными примерами являются соответствующие гафноценовые соединения, в которых один или два из хлоридных лигандов замещены бромом или иодом.

Дополнительными подходящими металлоценами могут быть металлоцены на основе формулы (III) или (V), где вместо гафния присутствует другой переходный металл, выбранный из группы, состоящей из переходных металлов начала периода, таких как, например, Ti, Zr, V, Cr.

В качестве иллюстративного примера, вторая каталитическая система содержит смешанную каталитическую систему, предпочтительно содержащую, по меньшей мере, один металлоцен в качестве одноцентрового каталитического компонента (B) (например, гафноцен или цирконоцен) и, по меньшей мере, одно соединение переходного металла не металлоценового типа в качестве не одноцентрового каталитического компонента (A), предпочтительно переходного металла конца периода, более предпочтительно железный каталитический компонент, предпочтительно имеющий тридентатный лиганд, несущий, по меньшей мере, два арильных радикала, каждый из которых несет галогеновый и/или алкильный заместитель.

Согласно способу данного изобретения, указанному выше, первую реакцию полимеризации олефинов, которую выполняют в присутствии первой каталитической системы, останавливают (стадия а)).

Эту стадию а) остановки предпочтительно выполняют путем осуществления этапов: а1) прерывания подачи первой каталитической системы в реактор; и а2) дезактивации первой каталитической системы, предпочтительно необратимым образом.

Предпочтительно, этап а2) дезактивации первой каталитической системы выполняют путем подачи в реактор агента, дезактивирующего первую каталитическую систему, предпочтительно агента необратимой дезактивации.

Для целей настоящего изобретения может быть использован любой дезактивирующий агент, содержащий вещества или смеси веществ, которые способны реагировать с, по меньшей мере, одним из компонентов первой каталитической системы, делая первую каталитическую систему неактивной, предпочтительно необратимо неактивной.

Предпочтение отдается дезактивирующим агентам, необратимо дезактивирующим первую каталитическую систему, т.е. агентам, необратимо дезактивирующим способность полимеризовать мономеры, т.е. так, что никакой реактивации первой каталитической системы не может наблюдаться, даже когда дезактивирующий агент удаляется или подается активирующий агент (сокатализатор).

Предпочтительно, дезактивирующий агент выбирают из группы, содержащей,

предпочтительно состоящей из: CO, CO<sub>2</sub>, кислород, воду, спирты, гликоли, фенолы, простые эфиры, карбонильные соединения, такие как кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, жирные кислоты, алкины, такие как ацетилен, амины, алкоксиамины (такие как, например, коммерчески доступный Atmer), нитрилы, азотистые соединения, пиридин, пирролы, карбонилсульфид, меркаптаны, антистатические агенты (такие как, например, Costelan AS100, доступный от Costenoble, Germany).

Предпочтительно, агент, дезактивирующий первую каталитическую систему, выбирают из группы, содержащей, предпочтительно состоящей из: кислород, воду, спирты, гликоли, фенолы, моноксид углерода, диоксид углерода, простые эфиры, карбонильные соединения, алкины, азотистые соединения.

Когда каталитическую систему Циглера-Натта используют в качестве первой каталитической системы, первую реакцию полимеризации олефинов предпочтительно останавливают путем подачи спирта, как описано более подробно далее, или CO, CO<sub>2</sub>, обедненного воздуха, т.е. воздуха, который имеет пониженную долю кислорода.

Когда каталитическую систему Phillips используют в качестве первой каталитической системы, первую реакцию полимеризации олефинов предпочтительно останавливают путем подачи CO, CO<sub>2</sub>, кислорода или обедненного воздуха.

Когда металлоценовую каталитическую систему используют в качестве первой каталитической системы, первую реакцию полимеризации олефинов предпочтительно останавливают путем подачи CO, CO<sub>2</sub> или обедненного воздуха.

Предпочтительно, в предпочтительном варианте осуществления, согласно которому реактор является газофазным реактором, в особенности, газофазным реактором с псевдооживленным слоем, агент, дезактивирующий первую каталитическую систему, является летучим в условиях полимеризации.

Для целей настоящего изобретения, летучий дезактивирующий агент представляет собой вещество или смесь веществ, имеющих давление пара выше 1000 Па в условиях системы рециркуляции газа газофазного реактора. Давление пара предпочтительно является достаточно высоким, чтобы гарантировать полную дезактивацию катализатора, присутствующего в системе рециркуляции газа. Предпочтение отдается давлению пара выше 1500 Па, предпочтительно выше 2000 Па при 20°C.

Предпочтение также отдается летучему дезактивирующему агенту, имеющему точку кипения ниже температуры в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем в условиях полимеризации, чтобы он полностью испарялся в реакторе.

Особенно подходящими летучими дезактивирующими агентами являются, например, спирты с низкой молекулярной массой и их простые эфиры, сложные эфиры с низкой молекулярной массой и амины, имеющие достаточное давление пара, чтобы присутствовать в газообразной форме в достаточном количестве в обычных условиях полимеризации и предпочтительно также в условиях в системе рециркуляции газа.

Предпочтение отдается C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спиртам метанолу (т.к.: 65°C, 128 гПа), этанолу (78°C, 60 гПа), 1-пропанолу (97,4°C, 18,7 гПа), 2-пропанолу (82°C, 43 гПа), 1-бутанолу (117°C, 6,7 гПа), 2-бутанолу (99°C, 17 гПа), трет-бутанолу (82,2°C, 41,3 гПа), где величины в скобках показывают точку кипения и давление пара соответственно при 20°C. Предпочтение также отдается простым C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-эфирам. Особое предпочтение отдается 2-пропанолу.

В добавление к дезактивирующему агенту возможно применение дополнительных добавок, таких как антистатики, поглотители и т.д. Чтобы улучшить легкость измерения дезактивирующего агента, последний может содержать инертные

растворители, например, насыщенные углеводороды, такие как гексан.

Количество используемого дезактивирующего агента зависит от размера и геометрии реактора. Можно, например, начинать с небольшим количеством и увеличивать его до достижения полной дезактивации.

Кроме того, предпочтение отдается дезактивирующему агенту, имеющему антистатическое действие.

Согласно предпочтительному варианту осуществления дезактивирующий агент отмеряют в избытке.

Альтернативно, первую реакцию полимеризации можно останавливать путем прерывания подачи первой каталитической системы в реактор и путем снижения или увеличения температуры, давления или концентрации мономера в реакторе в зависимости от природы первой каталитической системы. Также возможна комбинация любых из вышеуказанных путей остановки реакции.

Согласно альтернативному варианту осуществления, особенно подходящему, когда первая каталитическая система содержит каталитическую систему Циглера-Натта, а вторая каталитическая система содержит одноцентровый каталитический компонент, предпочтительно металлоценовый каталитический компонент, и не одноцентровый каталитический компонент, стадию а) остановки первой реакции полимеризации олефинов в реакторе выполняют путем осуществления этапов:

- а1) прерывания подачи первой каталитической системы в реактор; и
- а2) увеличения температуры реактора.

Предпочтительно, температуру реактора увеличивают приблизительно на 10-20°C относительно температуры, при которой выполняют первую реакцию полимеризации олефинов. В качестве иллюстративного примера, если первую реакцию полимеризации олефинов выполняют при приблизительно 70°C-90°C, то после прерывания подачи первой каталитической системы в реактор температуру реактора устанавливают предпочтительно приблизительно 80°C-110°C, более предпочтительно приблизительно 90°C-110°C, и в любом случае на температуру более высокую, чем температура первой реакции полимеризации олефинов, чтобы дезактивировать первую каталитическую систему.

Чтобы дезактивировать первую каталитическую систему, использование дезактивирующего агента и увеличение или снижение температуры в зависимости от природы двух каталитических систем можно также объединять, чтобы преимущественным образом уменьшить, с одной стороны, количество дезактивирующего агента, а с другой стороны, увеличение или уменьшение температуры.

Стадия а) остановки первой реакции полимеризации олефинов и стадия б) выполнения второй реакции полимеризации, определенные выше, предпочтительно выполняют непрерывным образом, т.е. без какого-либо промежуточного этапа между ними, в частности, без какого-либо этапа опорожнения реактора или, в отношении, например, предпочтительного варианта осуществления, предусматривающего реактор с псевдооживленным слоем, без снижения высоты данного слоя. Другими словами, когда реактор является реактором с псевдооживленным слоем, стадия б) может выполняться после стадии а) при сохранении слоя частиц, присутствующего в реакторе.

Согласно альтернативному варианту осуществления, после стадии а) и до стадии б) масса слоя частиц предпочтительно снижается. Таким образом, количество дезактивирующего агента, требуемого для дезактивации первой каталитической

системы, может быть снижено преимущественным образом.

Когда используют агент, дезактивирующий первую каталитическую систему, данный способ предпочтительно дополнительно содержит этап нейтрализации избытка дезактивирующего агента.

5 Предпочтительно, этап нейтрализации избытка дезактивирующего агента выполняют путем применения нейтрализатора.

10 Предпочтительно, этап нейтрализации избытка дезактивирующего агента выполняют путем подачи нейтрализующего агента в реактор, предпочтительно, металлоорганического соединения, более предпочтительно металлоорганического соединения металла группы 1, 2 или 3, более предпочтительно, металлоорганического алкила, более предпочтительно, алюминийорганического соединения.

15 Предпочтительно, данное металлоорганическое соединение выбирают из группы, содержащей: алкилы лития, алкилы магния или цинка, алкилгалогениды магния, алкилы алюминия, алкилы кремния, алкоксиды кремния и алкилгалогениды кремния, и предпочтительно состоящей из них.

20 Более предпочтительно, данные металлоорганические соединения представляют собой алкилы алюминия и алкилы магния. Еще более предпочтительно, данные металлоорганические соединения представляют собой алкилы алюминия, предпочтительно соединения триалкилалюминия. Предпочтительно, данные алкилы алюминия представляют собой, например, триметилалюминий (ТМАЛ), триэтилалюминий (ТЭАЛ), триизобутилалюминий (ТИБАЛ) три-*n*-гексилалюминий (ТНГАЛ), и подобные.

25 Предпочтительно, этап нейтрализации избытка дезактивирующего агента выполняют с помощью того же соединения, которое используется в качестве агента, активирующего первый каталитический компонент, которое предпочтительно является металлоорганическим соединением, предпочтительно алюминийорганическим соединением.

30 Вторую реакцию полимеризации олефинов выполняют при начальной активности каталитического компонента (А), превышающей начальную активность каталитического компонента (В), т.е. в течение заданного времени.

35 Это заданное время предпочтительно зависит от различия молекулярных масс, достигаемых с помощью каталитических компонентов второй каталитической системы. Заданное время предпочтительно представляет собой время, при котором достигается заданная средняя молекулярная масса, предпочтительно приблизительно 80000. Когда заданная молекулярная масса достигается, относительная активность двух каталитических компонентов (А) и (В) может свободно регулироваться в зависимости от типа целевого полиолефина. Другими словами, когда заданная молекулярная масса достигается, вторая реакция полимеризации олефинов может продолжаться и относительная активность двух каталитических компонентов (А) и (В) второй каталитической системы может регулироваться разными путями по сравнению с начальной активностью, предпочтительно так, чтобы гарантировать максимальную активность обоих каталитических компонентов или любое желаемое отношение между их активностями, которое обеспечивает желаемый целевой продукт.

50 Относительная активность двух каталитических компонентов второй каталитической системы может регулироваться путем изменения условий, влияющих на активность, по меньшей мере, одного из каталитических компонентов второй каталитической системы, например, физических условий (например, температуры,

давления) или химических условий.

Согласно предпочтительному варианту осуществления вторую реакцию полимеризации олефинов сначала выполняют в присутствии агента, обратимо дезактивирующего каталитический компонент (В) второй каталитической системы.

Предпочтительно, агент, обратимо дезактивирующий каталитический компонент (В) второй каталитической системы, получают по реакции между агентом, дезактивирующим первую каталитическую систему, и нейтрализующим агентом.

Согласно альтернативному варианту осуществления вторую реакцию полимеризации олефинов сначала выполняют в присутствии агента, активирующего каталитический компонент (А) второй каталитической системы.

Существует ряд путей выполнения этапа b), которые известны специалистам в данной области техники. В принципе, любой путь, приводящий к начальной преобладающей активности каталитического компонента (А) второй каталитической системы (т.е. активности, превышающей активность второго каталитического компонента (В)) может достигать цели данного изобретения. Каталитический компонент (А) становится относительно более активным по сравнению с каталитическим компонентом (В) второй каталитической системы, например, путем введения в реактор агента, активирующего каталитический компонент (А), но, по существу, не действующего на активность каталитического компонента (В), путем введения в реактор агента, более активирующего каталитический компонент (А), чем каталитический компонент (В), путем введения в реактор агента, дезактивирующего каталитический компонент (В), или путем начального установления условий полимеризации, благоприятствующих начальной преобладающей активности каталитического компонента (А).

Если реакции полимеризации выполняют в газовой фазе, данный способ предпочтительно дополнительно содержит этап регулирования композиции газа после выполнения этапа a2) и предпочтительно до выполнения этапа b).

Предпочтительно, данный способ дополнительно содержит этап уменьшения высоты слоя после первой реакции полимеризации.

Таким образом, можно преимущественным образом или минимизировать количество дезактивирующего агента, или дополнительно снижать время перехода от первой ко второй реакции полимеризации олефинов.

Настоящее изобретение иллюстрируется ниже с помощью примеров, не ограничиваясь ими.

#### Примеры

Данные примеры иллюстрируют предпочтительный вариант осуществления данного изобретения в отношении приготовления полимера в газофазном реакторе непрерывного действия с псевдооживленным слоем. Здесь описывается переход от каталитической системы Циглера-Натта к смешанной каталитической системе, содержащей не металлоценовый каталитический компонент с переходным металлом, стоящем в периодической таблице в конце периода и металлоценовый компонент. Более конкретно, первую реакцию полимеризации этилена в качестве мономера с бутеном в качестве сомономера выполняют в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем, имеющим производительность 55 кг/ч. Затем в том же реакторе выполняют вторую реакцию полимеризации этилена в качестве мономера с гексеном в качестве сомономера. Первую реакцию полимеризации выполняют, используя следующую первую каталитическую систему, а вторую реакцию полимеризации выполняют, используя следующую вторую каталитическую систему.

Пример 1 (первая каталитическая система)

В качестве первой каталитической системы использовали каталитическую систему Циглера-Натта, содержащую Avant Z218-1, коммерчески доступный от Basell, в качестве каталитического компонента и триизобутилалюминий в качестве активизирующего агента (ТИБАЛ, 10% масс раствор в гексане).

Пример 2 (вторая каталитическая система)

В качестве второй каталитической системы использовали смешанную каталитическую систему, основанную на железо-бисиминовом комплексе в качестве металлоценового компонента и гафноцене комплексе в качестве металлоценового компонента, как описано ниже.

В качестве предварительной обработки носителя, Sylopol 2326®, высушенный распылением силикагель от Grace, прокаливали при 600°C в течение 6 ч.

2,6-Бис[1-(2-хлор-4,6-диметилфенилимино)этил]пиридин готовили, как описано в примере 2 WO 98/27124, и использовали для синтеза 2,6-диацетилпиридинбис(2-дихлор-4,6-диметилфениланил)железо дихлорида путем использования хлорида железа (II), как описано в примере 8 WO 98/27124.

Бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорид [M=491,84 г/моль] получали от Crompton, Bergkamen.

Смесь 6,77 г (11,98 ммоль) диацетилпиридинбис(2-дихлор-4,6-диметилфениланил)железо дихлорида, приготовленного, как указано выше, и 82,67 г (127,3 ммоль) бис(н-бутилциклопентадиенил)гафний дихлорида, и 5,31 л МАО (4,75 М в толуоле, 25,2 моль, коммерчески доступный от Albemarle) перемешивали при окружающей температуре в течение 60 мин и затем при перемешивании добавляли к 2400 г носителя, предварительно обработанного, как описано в а), при 0°C. Дополнительно 5,5 л толуола добавляли по линии подачи. Раствор дополнительно перемешивали при 20°C в течение дополнительных 2 часов (отношение ( $\Sigma\text{Fe}+\text{Hf}:\text{Al}=1:140$ ). После фильтрования следовал этап промывки с использованием 4,5 л гептана. Фильтрование выполняли при давлении азота 3 бар в качестве максимального значения. Продукт предварительно сушили в течение 30 минут в потоке азота. Основной этап сушки выполняли при 35°C под вакуумом, используя азот в качестве газа-носителя. Вакуум поддерживали при приблизительно 100 мбар при уменьшенном перемешивании (5-10 U/мин). Свободно текущий порошок в конце отсеивали (сито: 240 мкм).

Получали 5,1 кг катализатора.

Пример 3 (первая реакция полимеризации с использованием первой каталитической системы)

Исходные потоки этилена, водорода, пропана и бутена вводили в линию рециркуляции газа. Использовали каталитическую систему из примера 1.

Каталитический компонент Циглера-Натта вводили в реактор через сосуд предварительного контакта. Жидкий пропан и ТИБАЛ также непрерывно подавали в данный сосуд. Скорости потока этилена, водорода и бутена регулировали, поддерживая целевые значения композиции газа. Концентрации всех газов измеряли с помощью постоянно работающего газового хроматографа.

Скорость подачи катализатора регулировали, поддерживая производственную скорость. Приведенную скорость газа поддерживали при 0,45 м/с, сохраняя реактор в псевдооживленном состоянии. Реактор работал при давлении 25 бар и температуре выхода реактора 80°C. Массу слоя сохраняли, по существу, постоянной путем непрерывного удаления продукта из реактора. Продукт выпускали в сосуд выпуска, и

газы возвращали обратно в реактор по линии рециркуляции газа. Продукт продували азотом для удаления углеводородов и обрабатывали увлажненным азотом, чтобы деактивировать остаток катализатора.

Таким образом получали полимер с MFR (190°C /5 кг), равным 2, плотностью 0,945 г/см<sup>3</sup>.

Условия, установленные в стационарном состоянии, показаны в таблице 1.

Таблица 1		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10	% моль
H <sub>2</sub>	6	% моль
пропан	83	% моль
бутен	1	% моль
концентрация ТИБАЛ	363	ч/млн
антистатик	18	ч/млн
масса слоя	140	кг
температура реактора	80	°C
давление реактора	25	бар
производственная скорость	55	кг/ч
производительность	5500	г/г
MFR (190°C/5 кг)	2	г/10 мин
плотность	0,945	г/см <sup>3</sup>
объемная плотность	440	кг/м <sup>3</sup>

Пример 4 (переход от первой реакции полимеризации ко второй реакции полимеризации)

Первую реакцию полимеризации, проводимую согласно примеру 3, останавливали путем прерывания подачи первой каталитической системы, т.е. и Avant Z218-1 и ТИБАЛ, и путем подачи в качестве агента, дезактивирующего первую каталитическую систему, изопропанола. Чтобы уменьшить количество применяемого изопропанола, перед подачей последнего уровень слоя сбрасывали до массы 100 кг. Затем 40 г изопропанола подавали в реактор за время 2 часа. Сразу после начала подачи изопропанола производительность снижалась.

Затем композицию реактора доводили до целевых значений, показанных в таблице 2.

Таблица 2	
Температура	100°C
Давление	25 бар
Этилен	45% мол.
Водород	0,06% мол.
Гексен	0,5% мол.

Подачу ТИБАЛ начинали при 5 г/ч, подаваемых непосредственно в слой. После 2 часов смешанную каталитическую систему из примера 2 начинали подавать со скоростью 8 г/ч. Смешанную каталитическую систему подавали также прямо в слой, используя газообразный пропан в качестве носителя. Подачу ТИБАЛ снижали до 1 г/ч. Подачу смешанного катализатора медленно увеличивали на 2 г/ч до достижения скорости подачи 16 г/ч. После 2 часов можно было детектировать реакцию полимеризации. Производственная скорость медленно увеличивалась. Образцы отбирали из реактора каждые 3 часа. Индекс расплава полимера быстро увеличивался до величины MFR (190°C/2,16 кг) 150 г/10 мин, показывая, что на этой стадии только железный каталитический компонент был активным. После приблизительно 6 часов



полимеризации индекс расплава начинал падать. Кроме того, подачу гексена в установку постепенно увеличивали, чтобы поддерживать целевую концентрацию. Это означает, что теперь гафниевый компонент смешанной каталитической системы увеличивал свою активность. Концентрации водорода и гексена подстраивали, чтобы достигнуть целевого продукта. Через 36 часов после начала подачи смешанного катализатора продукт был готов. Условия, установленные в стационарном состоянии, показаны в таблице 3.

Таблица 3	
Температура	100°C
Давление	25 бар
Этилен	45% мол.
Водород	0,06% мол.
Бутен	0,05% мол.
Гексен	0,30% мол.
Масса слоя	140 кг
Производственная скорость	48 кг/ч
Производительность	3000 г/г
Концентрация ТИБАЛ	21 ч/млн
MFR (190°C/5 кг)	8 г/10 мин
Плотность	0,952

В настоящем описании и последующей формуле изобретения делается ссылка на следующие способы измерения.

Плотность представляет собой плотность полимера согласно стандарту DIN EN ISO 1183-1:2004, способ А (погружение).

Скорость течения расплава MFR (190/2,16) определяли согласно DIN EN ISO 1133:2005, условия D при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг.

Скорость течения расплава MFR (190/5) определяли согласно DIN EN ISO 1133:2005, условия T при температуре 190°C под нагрузкой 5 кг.

Скорость течения расплава MFR (190/21,6) определяли согласно DIN EN ISO 1133:2005, условия G при температуре 190°C под нагрузкой 21,6 кг.

$M_w$  обозначает средневесовую молярную массу (средневесовую молекулярную массу), а  $M_n$  обозначает среднечисловую молярную массу (среднечисловую молекулярную массу). Определение молярной массы  $M_n$ ,  $M_w$  проводили с помощью высокотемпературной гель-проникающей хроматографии, используя способ, описанный в DIN 55672-1:1995-02 выпуск февраль 1995. Отклонения от указанного стандарта DIN были следующие: растворитель 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), температура аппарата и раствора 135°C и в качестве детектора концентрации PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4 инфракрасный детектор, способный к применению с ТХБ. Использовали WATERS Alliance 2000, оборудованный предварительной колонкой SHODEX UT-G и разделительными колонками SHODEX UT 806 м (3x) и SHODEX UT 807, соединенными последовательно. Растворитель перегоняли под вакуумом в азоте и стабилизировали 0,025% масс 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола. Использованная скорость потока составляла 1 мл/мин, впрыскивание составляло 500 мкл, и концентрация полимера была в диапазоне 0,01%<конц.<0,05% масс/масс. Калибровку молекулярной массы проводили, используя стандарты монодисперсного полистирола (ПС) от Polymer Laboratories (теперь Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) в диапазоне от 580 г/моль до 11600000 г/моль и дополнительно гексадекан. Калибровочную кривую адаптировали к полиэтилену (ПЭ) с помощью способа универсальной

калибровки (Benoit H., Rempp P. and Grubisic Z., & in J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Использованные параметры Mark-Houwling были для ПС:  $k_{PS}=0,000121$  дл/г,  $\alpha_{PS}=0,706$  и для ПЭ  $k_{PE}=0,000406$  дл/г,  $\alpha_{PE}=0,725$ , действительные в ТХБ при 135°C. Регистрацию данных, калибровку и вычисления проводили, используя NTGPC\_Control\_V6.02.03 и NTGPC\_Control\_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) соответственно.

#### Формула изобретения

1. Способ перехода от первой ко второй каталитической системе для полимеризации олефинов в одном реакторе, где первая каталитическая система несовместима со второй каталитической системой, где способ включает стадии:

а) остановки первой реакции полимеризации олефинов, выполняемой в присутствии первой каталитической системы путем прерывания подачи первой каталитической системы в реактор и дезактивации первой каталитической системы, или путем прерывания подачи первой каталитической системы и снижения или увеличения температуры, давления или концентрации мономера в реакторе, или путем комбинации указанных путей остановки реакции; и

б) подачи второй каталитической системы и проведения второй реакции полимеризации олефинов в присутствии второй каталитической системы, включающей каталитические компоненты (А) и (В), образующие соответственно первую и вторую полиолефиновую фракцию, где  $M_w$  первой полиолефиновой фракции меньше, чем  $M_w$  второй полиолефиновой фракции, и начальная активность каталитического компонента (А) превышает начальную активность каталитического компонента (В).

2. Способ по п.1, где на стадии а) выполняют следующие этапы:

а1) прерывание подачи первой каталитической системы в реактор; и

а2) дезактивирование первой каталитической системы.

3. Способ по п.2, где этап а2) выполняют путем подачи агента, дезактивирующего первую каталитическую систему, в реактор.

4. Способ по п.3, где первая каталитическая система содержит каталитический компонент и агент, активирующий данный каталитический компонент.

5. Способ по любому из пп.1-4, где первая каталитическая система представляет собой каталитическую систему Циглера-Натта.

6. Способ по п.5, где агент, активирующий катализатор Циглера-Натта, включает металлоорганическое соединение металла из Группы 1, 2 или 3.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где каталитический компонент (А) второй каталитической системы содержит переходный металл, стоящий в Периодической таблице в конце периода, а каталитический компонент (В) второй каталитической системы представляет собой металлоцен.

8. Способ по любому из пп.3-7, где агент, дезактивирующий первую каталитическую систему, выбирают из группы, включающей: кислород, воду, спирты, гликоли, фенолы, монооксид углерода, диоксид углерода, эфиры, карбонильные соединения, алкины, азотистые соединения.

9. Способ по любому из пп.3-8, где агент, дезактивирующий первую каталитическую систему, отмеряют в избытке, причем данный способ дополнительно включает стадию, где нейтрализуют избыток агента, дезактивирующего первую каталитическую систему, путем подачи нейтрализующего агента в реактор.

10. Способ по п.9, где нейтрализующий агент представляет собой то же соединение, используемое в качестве агента, активирующего первую каталитическую систему.

11. Способ по п.9, где вторую реакцию полимеризации олефинов сначала выполняют в присутствии агента, обратимо дезактивирующего каталитический компонент (В) второй каталитической системы.

5 12. Способ по п.11, где агент, обратимо дезактивирующий каталитический компонент (В) второй каталитической системы, получают по реакции между агентом, дезактивирующим первую каталитическую систему, и нейтрализующим агентом.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, где реактор представляет собой газофазный реактор непрерывного действия.

10

15

20

25

30

35

40

45

50