



(51) МПК
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011130903/04, 17.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 17.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 23.12.2008 EP 08022359.7

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2013 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.04.2014 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2010/009860 A1, 28.01.2010. US 2004/0138391 A1, 15.07.2004. WO 01/77190 A1, 18.10.2001. WO 2006/069204 A2, 29.06.2006. US 2004/0214969 A1, 28.10.2004. US 5672665 A, 30.09.1997. RU 2292356 C2, 27.01.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 25.07.2011

(86) Заявка РСТ:
 EP 2009/009066 (17.12.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/072367 (01.07.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

МАЙЕР Герхардус (DE),
 МИХАН Шахрам (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ПЕРЕХОДА МЕЖДУ НЕСОВМЕСТИМЫМИ СИСТЕМАМИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу перехода между несовместимыми системами катализаторов полимеризации олефинов в одном реакторе. Описан способ перехода от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips для полимеризации олефинов в одном реакторе, где способ включает стадии: а) прерывания реакции первой полимеризации олефинов, проводимой в присутствии системы катализатора Циглера-Натта в результате приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор

и дезактивации системы катализатора Циглера-Натта, или приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор и увеличения температуры реактора, или приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор и совместное использование дезактивирующего агента и увеличения или уменьшения температуры; б) подачи дополнительной системы катализатора, содержащей каталитические компоненты (А) и (В), приводящие к получению, соответственно,

первой и второй полиолефиновых фракций, где значение M_w первой полиолефиновой фракции является меньше, чем значение M_w второй полиолефиновой фракции, проведения реакции второй полимеризации олефинов в присутствии дополнительной системы катализатора, где первоначальная активность каталитического компонента (А) превышает первоначальную активность каталитического компонента (В),

приостановки подачи дополнительной системы катализатора в реактор; с) подачи системы катализатора Phillips и проведения реакции третьей полимеризации олефинов, в присутствии системы катализатора Phillips. Технический результат - отсутствует потребность в опорожнении реактора после каждой реакции полимеризации олефинов. 11 з.п. ф-лы, 6 пр., 5 табл.

RU 2510703 C2

RU 2510703 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011130903/04, 17.12.2009**

(24) Effective date for property rights:
17.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
23.12.2008 EP 08022359.7

(43) Application published: **27.01.2013** Bull. № 3

(45) Date of publication: **10.04.2014** Bull. № 10

(85) Commencement of national phase: **25.07.2011**

(86) PCT application:
EP 2009/009066 (17.12.2009)

(87) PCT publication:
WO 2010/072367 (01.07.2010)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**MAJER Gerhardus (DE),
MIKhan Shakhram (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)

(54) **METHOD OF TRANSITION BETWEEN NON-COMPATIBLE SYSTEMS OF OLEFIN POLYMERISATION CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of transition between non-compatible systems of olefin polymerisation catalysts in one reactor. Described is method of transition from system of Ziegler-Natta catalyst to system of Phillips catalyst for polymerisation of olefins in one reactor, where method includes the following stages: a) interruption of the reaction of the first polymerisation of olefins, carried out in presence of Ziegler-Natta catalyst as a result of suspension of supply of Ziegler-Natta catalyst into reactor and deactivation of Ziegler-Natta catalyst system, or suspension of supply of Ziegler-Natta catalyst system into reactor and increase of reactor temperature, or suspension of supply of Ziegler-Natta catalyst system into reactor and combined application of deactivating agent and increase or

reduction of temperature; b) Supply of additional catalyst system, which contains (A) and (B) components resulting in obtaining, respectively, the first and the second polyolefin fractions, where M_w value of the first polyolefin fraction is less than M_w value of the second polyolefin fraction, carrying out reaction of the second polymerisation of olefins in presence of additional catalyst system, where initial activity of catalytic component (A) is higher than initial activity of catalytic component (B), suspension of supply of additional catalyst system into reactor; supply of Phillips catalyst system and carrying out reaction of the third polymerisation of olefins in presence of Phillips catalyst.

EFFECT: elimination of necessity to empty reactor after each reaction of olefin polymerisation.

12 cl, 6 ex, 5 tbl

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу перехода между несовместимыми системами катализаторов полимеризации олефинов в одном реакторе, в частности, от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips.

5 В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «система катализатора» используют для указания на систему, содержащую, по меньшей мере, один каталитический компонент, то есть, по меньшей мере, один металлсодержащий компонент, катализирующий реакцию полимеризации олефинов, и необязательно дополнительные компоненты, такие как агент, активирующий каталитический компонент (также известный под наименованием сокатализатора или активатора), носитель и любой другой компонент, как это хорошо известно на
10 современном уровне техники.

Как известно на современном уровне техники, системы катализаторов Циглера-Натта в общем случае содержат комплекс алкила или галогенида неблагородного
15 металла и соли переходного металла, в то время как катализаторы Phillips в общем случае включают катализаторы на основе оксида хрома.

Если только не будет указано другого, то в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «полимеризация» используют для указания на гомополимеризацию или сополимеризацию.

20 Если только не будет указано другого, то в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «полимер» используют для указания на гомополимер или сополимер, содержащий мономер и, по меньшей мере, один сомономер.

Способ является подходящим для использования при проведении вышеупомянутого
25 перехода при получении полиолефинов, в частности, но не исключительно, полиэтилена.

Если только не будет указано другого, то в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «полиэтилен» используют для указания на этиленовый гомополимер или сополимер этилена и, по меньшей мере, одного
30 дополнительного сомономера.

Если только не будет указано другого, то в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «этиленовый гомополимер» используют для указания на полимер, содержащий повторяющиеся этиленовые мономерные звенья, возможные сомомеры, образуемые различными соединениями, присутствующие в ограниченном количестве, в любом случае такой, чтобы температура плавления T_m
35 полимера составляла бы приблизительно 125°C и более, где температурой плавления T_m является температура в максимуме пика плавления, как это лучше описывается в последующем изложении. Значение T_m измеряют в соответствии с документом ISO 11357-3 в результате проведения первого нагревания при скорости нагревания $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ вплоть до достижения температуры 200°C , динамической кристаллизации при скорости охлаждения $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ вплоть до достижения температуры -10°C и второго нагревания при скорости нагревания $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ вплоть до достижения температуры 200°C . Поэтому температурой плавления T_m (максимумом пика плавления при втором нагревании) является температура, при которой кривая зависимости энтальпии от
45 температуры второго нагревания имеет максимум.

Если только не будет указано другого, то в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «сополимер этилена» используют для указания на полимер, содержащий повторяющиеся этиленовые мономерные звенья и,

по меньшей мере, один дополнительный сомономер, образуемый различными соединениями, и имеющий температуру плавления T_m , меньшую, чем 125°C .

Вышеупомянутый способ, в частности, но не исключительно, является подходящим для использования при проведении вышеупомянутого перехода в газовой фазе, предпочтительно в реакторе с псевдооживленным слоем.

Предпосылки изобретения и уровень техники

Способы газофазной полимеризации олефинов являются экономичными способами полимеризации олефинов. Такие способы газофазной полимеризации, в частности, могут быть реализованы в газофазных реакторах с псевдооживленным слоем, в которых полимерные частицы удерживаются суспендированными при использовании надлежащего газового потока. Способы данного типа описываются, например, в европейских патентных заявках EP-A-0475603, EP-A-0089691 и EP-A-0571826, содержание которых посредством ссылки полностью включается в настоящий документ.

При получении полиолефинов время от времени возникает потребность в изменении системы катализатора в целях получения различных марок полимеров в одном и том же реакторе. Поэтому с определенной частотой в зависимости от гибкости, требуемой для реактора, и от производственных планов необходимо использовать систему первого катализатора для получения первого полимера и после этого использовать систему второго катализатора для получения второго полимера. Данное изменение не может включать какой-либо существенной проблемы в случае совместимости системы первого катализатора и системы второго катализатора друг с другом, то есть, в случае возможности функционирования обеих систем катализаторов по существу в одних и тех же технологических условиях (в общем случае в том, что касается температуры, давления, концентрации вспомогательных веществ технологического процесса, регулятора молярной массы и тому подобного) по существу без утраты активности.

Однако изменение с переходом от системы первого катализатора к системе второго катализатора, которая является несовместимой с системой первого катализатора, включает проблемы с обеспечением надлежащей непрерывности производства в отношении как количества, так и качества продукта и поэтому представляло собой предмет приложения значительных усилий.

В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения две системы катализаторов будут несовместимыми друг с другом в случае наличия у них различного отклика на технологические условия и/или мономеры или любые агенты, использующиеся в способе (вспомогательные вещества технологического процесса), такие как, например, регуляторы молекулярной массы (например, водород), сомомеры или антистатики или любые другие агенты, и в случае обусловленных данной способностью к различному отклику наличия у полимеров, полученных в результате перехода от системы первого катализатора к системе второго катализатора, неприемлемых свойств (например, молекулярная масса и/или скорость течения расплава и/или соотношение текучестей расплава вне соответствующего целевого значения, присутствие гелей и мелких частиц, недостаточная стойкость к растрескиванию под действием факторов окружающей среды) или неприемлемо низкой продуктивности способа (например, вследствие образования агломератов или пленочных отложений в реакторе).

Данное определение относится к любому из компонентов, составляющих часть определенных выше систем катализаторов. Таким образом, в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения две системы катализаторов будут несовместимыми друг с другом в случае несовместимости, по меньшей мере,

одного компонента системы первого катализатора, по меньшей мере, с одним компонентом системы второго катализатора.

Например, система катализатора Циглера-Натта может оказаться несовместимой с системой катализатора Phillips, поскольку системы катализаторов Циглера-Натта в общем случае требуют функционирования при концентрациях антистатика (в порядке иллюстративного примера предпочтительно в диапазоне от 10 до 600 ч./млн.), которые отравляют систему катализатора Phillips.

Система катализатора Циглера-Натта может оказаться несовместимой с системой катализатора Phillips, поскольку системы катализаторов Циглера-Натта в общем случае требуют функционирования при большей концентрации водорода в сопоставлении с тем, что имеет место для катализаторов Phillips.

При проведении изменения с переходом между двумя несовместимыми системами катализаторов наиболее часто встречающийся способ современного уровня техники заключается в прекращении реакции первой полимеризации при использовании дезактивирующего агента, опорожнении реактора, очистке его и запуске его еще раз в результате введения системы второго катализатора. Таким образом, например, в документе WO 00/58377 описывается не непрерывный способ изменения с переходом между двумя несовместимыми катализаторами, по которому реакцию первой полимеризации прекращают, полимер из реактора удаляют, реактор быстро продувают азотом, в реактор вводят новый затравочный слой полимерных частиц, а после этого запускают реакцию второй полимеризации. Однако, с одной стороны, открытие реактора приводит к образованию отложений на стенках, что оказывает неблагоприятное воздействие на возобновление запуска реактора, а, с другой стороны, такой способ с неизбежностью требует прерывания способа полимеризации и использования неприемлемо длительного времени остановки в промежутке между реакцией первой полимеризации и реакцией второй полимеризации.

Из документа WO 2006/069204 также известен переход от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips в реакторе с псевдооживленным слоем в результате добавления в реактор сначала дезактивирующего агента, а после этого агента, адсорбирующего сокатализатор, например, диоксида кремния, для абсорбирования алкила металла перед введением системы катализатора Phillips.

Даже с учетом положений предшествующего уровня техники все еще существует потребность в получении эффективного перехода между системами катализаторов Циглера-Натта и Phillips.

35 Краткое изложение изобретения

Заявитель осознал потребность в проведении эффективного и плавного перехода от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips в одном реакторе, который не ставит под удар качество полимеров, полученных при его использовании, при одновременных доведении до максимума часовой выработки реактора и сведении к минимуму получения нецелевого полимера.

Как к удивлению установил заявитель, для получения эффективного перехода между полимеризацией олефинов, проведенной в присутствии системы катализатора Циглера-Натта, и полимеризацией олефинов, проведенной в присутствии системы катализатора Phillips, и для использования реактора эффективным образом удобно предусмотреть промежуточную дополнительную полимеризацию олефинов в присутствии системы смешанного катализатора, содержащей компонент одноцентрового катализатора и компонент неодноцентрового катализатора.

Система смешанного катализатора содержит первый каталитический компонент (А)

и второй каталитический компонент (В), приводящие к получению, соответственно, первой и второй полиолефиновых фракций.

Другими словами, в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения термин «система смешанного катализатора» используют для указания на систему катализатора, содержащую, по меньшей мере, два каталитических компонента (то есть, множество различных типов активных соединений), предназначенных для получения соответствующих полимерных фракций, обладающих различными свойствами, в общем случае имеющих различные молекулярные массы.

Одноцентровый катализатор, такой как металлоценовый катализатор, несовместим с катализатором Циглера-Натта, в основном потому, что для получения, например, полиэтилена, характеризующегося предварительно определенной скоростью течения расплава, катализаторы Циглера-Натта требуют функционирования при высоких концентрациях водорода (в порядке иллюстративного примера при соотношении между количествами водорода и этилена порядка 1).

В порядке иллюстративного примера одноцентровые катализаторы включают металлоценовые катализаторы. Одноцентровые катализаторы могут включать, например, соединения, выбираемые из группы металлоценов (в том числе циклопентадиенильных производных, необязательно замещенных циклическими соединениями), производных феноксимины, а также нейтральных или заряженных бидентатных или тридентатных азотсодержащих лигандов, содержащих 2 или 3 координирующих атома азота.

В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения выражение «металлоценовый катализатор» используют для указания на каталитический компонент, содержащий, по меньшей мере, один циклопентадиенильный комплекс переходного металла и в общем случае соединение, описываемое следующей далее формулой:



где Cp представляет собой замещенное или незамещенное циклопентадиенильное кольцо или его производное, М представляет собой переходный металл, предпочтительно металл из групп 4, 5 или 6, R представляет собой гидрокарбильную группу или гидрокарбоксигруппу, содержащие от одного до двадцати атомов углерода, а X представляет собой галоген. В общем случае компоненты металлоценовых катализаторов, упомянутые в настоящем документе, включают половинные и полные сэндвичевые соединения, содержащие один или несколько объемистых лигандов, связанных, по меньшей мере, с одним атомом металла. Типичные компоненты металлоценовых катализаторов в общем случае описываются как содержащие один или несколько объемистых лигандов (лиганд) и одну или несколько уходящих групп (группу), связанных, по меньшей мере, с одним атомом металла. Для целей данного описания изобретения и прилагаемой формулы изобретения термин «уходящая группа» относится к любому лиганду, который может быть отщеплен от металлоценового катализатора, содержащего объемистый лиганд, с образованием катиона металлоценового катализатора, способного обеспечить полимеризацию одного или нескольких олефинов.

Объемистые лиганды в общем случае представлены одним или несколькими раскрытыми или конденсированными кольцами (кольцом) или кольцевыми системами (системой) или их комбинацией. Данные кольца (кольцо) или кольцевые системы (система) обычно образованы из атомов, выбираемых из атомов из групп от 13 до 16, предпочтительно атомы выбирают из группы, состоящей из углерода, азота, кислорода,

кремния, серы, фосфора, бора и алюминия или их комбинации. Наиболее предпочтительно кольцо (кольца) или кольцевая система (системы) образованы из атомов углерода, будучи такими как нижеследующие, но не ограничиваясь только этими: циклопентадиенильные лиганды или структуры лигандов циклопентадиенильного типа или другая подобным образом функционирующая структура лиганда, такая как пентадиеновый, циклооктатетраендиильный или имидный лиганд. Атом металла предпочтительно выбирают из групп от 3 до 16 и лантаноидной или актиноидной последовательностей периодической таблицы элементов. Предпочтительно металлом является переходный металл из групп от 4 до 12, более предпочтительно 4, 5 и 6, а наиболее предпочтительно металл относится к группе 4.

Однако одноцентровые катализаторы, такие как, например, металлоценовые катализаторы, должны функционировать при низких концентрациях водорода (при нескольких % (сантимоль), например, порядка 0,06% (моль)).

Таким образом, в случае функционирования при низком уровне содержания водорода катализаторов Циглера-Натта они приведут к получению очень высокомолекулярных полимеров, в то время как в случае функционирования при низком уровне содержания водорода металлоценовых катализаторов они приведут к получению низкомолекулярных полимеров. В соответствии с этим, объединение катализатора Циглера-Натта и металлоценового катализатора и функционирование их при низкой концентрации водорода будут приводить к получению полимера, содержащего сверхвысокомолекулярные цепи, которые после переработки станут причиной возникновения гелей.

Как было к удивлению установлено, для обеспечения проведения эффективного и плавного перехода от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips при одновременных эксплуатации с максимальной производственной мощностью реактора и обеспечении желательного качества продукции может быть проведена реакция дополнительной полимеризации олефинов в присутствии вышеупомянутой системы смешанного катализатора - хотя компонент одноцентрового катализатора системы смешанного катализатора и несовместим с системой катализатора Циглера-Натта - при том условии, что реакцию дополнительной полимеризации олефинов проводят таким образом, чтобы в начале данной реакции полимеризации олефинов один из двух каталитических компонентов системы смешанного катализатора сделать более активным, чем другой. Данным образом, собственно говоря, обеспечивается эффективный переход как от системы катализатора Циглера-Натта к системе смешанного катализатора, так и от последней к системе катализатора Phillips.

Собственно говоря, в случае большей активности одного из двух каталитических компонентов смешанного катализатора в течение предварительно определенного первоначального периода времени за короткий период времени после прерывания первой полимеризации олефинов могут быть сформированы целевые свойства полимера, полученного при их использовании. Другими словами, как к удивлению было установлено, в результате установления различия относительной активности двух каталитических компонентов системы второго катализатора, в течение предварительно определенного первоначального периода времени реакции второй полимеризации достигается улучшенный и более эффективный переход от системы катализатора Циглера-Натта к системе смешанного катализатора и от нее к системе катализатора Phillips.

Говоря более конкретно, как к удивлению установил заявитель, удобным может оказаться предпочтительное начало реакции дополнительной полимеризации при

первоначальном отсутствии активности или при первоначальной относительно меньшей активности каталитического компонента, приводящего к получению полимерной фракции, имеющей относительно более высокую молекулярную массу, в сопоставлении с активностью каталитического компонента, приводящего к получению полимерной фракции, имеющей относительно более низкую молекулярную массу.

В соответствии с формулировкой прилагаемой формулы изобретения и с более подробным описанием в последующем изложении данным каталитическим компонентом, который предпочтительно должен быть неактивным или в любом случае менее активным в сопоставлении с другим каталитическим компонентом в начале реакции дополнительной полимеризации, является второй каталитический компонент системы смешанного катализатора.

Кроме того, как к удивлению установил заявитель, удобным может оказаться предпочтительное начало реакции дополнительной полимеризации при первоначальном отсутствии активности или при первоначальной относительно меньшей активности каталитического компонента, приводящего к получению полимерной фракции, характеризующейся относительно более узким молекулярно-массовым распределением, в сопоставлении с активностью каталитического компонента, приводящего к получению полимерной фракции, характеризующейся относительно более широким молекулярно-массовым распределением.

В соответствии с этим, настоящее изобретение предлагает способ перехода от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips для полимеризации олефинов в одном реакторе, при этом упомянутый способ включает стадии:

а) прерывания реакции первой полимеризации олефинов, проводимой в присутствии системы катализатора Циглера-Натта;

б) проведения реакции второй полимеризации олефинов в присутствии дополнительной системы катализатора, содержащей каталитические компоненты (А) и (В), приводящие к получению, соответственно, первой и второй полиолефиновых фракций, где значение M_w первой полиолефиновой фракции является меньшим, чем значение M_w второй полиолефиновой фракции, и первоначальная активность каталитического компонента (А) превышает первоначальную активность каталитического компонента (В);

с) проведения реакции третьей полимеризации олефинов в присутствии системы катализатора Phillips.

В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения M_w представляет собой «средневесовую молярную массу» (средневесовую молекулярную массу), M_n представляет собой «среднечисленную молярную массу» (среднечисленную молекулярную массу), а M_w/M_n представляет собой полидисперсность: значения M_w и M_n определяют так, как это установлено в подробных примерах. Если не будет указано другого, то термин «молекулярная масса» должен пониматься как M_w .

Другими словами, реакцию второй полимеризации первоначально проводят таким образом, чтобы установить различие относительной активности между компонентом первого катализатора (А) и компонентом второго катализатора (В) системы смешанного катализатора, в частности, таким образом, чтобы каталитический компонент, приводящий к получению полиолефиновой фракции, имеющей относительно более высокую молекулярную массу (то есть, каталитический компонент (В)), сделать относительно менее активным в сопоставлении с активностью каталитического компонента, приводящего к получению полиолефиновой фракции, имеющей

относительно более низкую молекулярную массу (то есть, каталитического компонента (А)), в течение предварительно определенного первоначального периода времени.

Данным образом, в результате реакции второй полимеризации первоначально получают мультимодальный полимер, у которого количество полимерной фракции, имеющей относительно более низкую молекулярную массу, превышает количество полимерной фракции, имеющей относительно более высокую молекулярную массу (в случае наличия таковой вообще).

В выгодном случае благодаря комбинированию стадий, предусматриваемых способом изобретения, не только устраняется потребность в опорожнении реактора, но и формируется эффективный и плавный переход от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips при одновременной эксплуатации с максимальной производственной мощностью реактора и обеспечении желательного качества продукции и допущении диверсифицированного типа продукции, в том числе унимодальных и мультимодальных полимеров.

Благодаря предложению второй полимеризации, проводимой в присутствии системы смешанного катализатора, в выгодном случае в одном и том же реакторе получают мультимодальные полимеры.

Как известно, унимодальные полимеры, которые получают при использовании систем катализаторов, содержащих только один каталитический компонент, характеризуются кривой унимодального молекулярно-массового распределения, то есть, кривой, имеющей один пик вследствие присутствия одной полимерной фракции, имеющей заданную молекулярную массу, в то время как мультимодальные полимеры, которые, например, получают при использовании систем смешанных катализаторов, содержащих, по меньшей мере, два различных каталитических компонента, приводящих к получению, соответственно, различных полимеров, имеющих неодинаковую молекулярную массу, в общем случае характеризуются кривой молекулярно-массового распределения, имеющей более, чем один пик молекулярной массы вследствие присутствия множества полимерных фракций, имеющих неодинаковые молекулярные массы.

В отличие от различных известных альтернативных способов получения мультимодальных полимеров, включающих послереакторное перемешивание или перемешивание в расплаве, использование многостадийных реакторов, каталитическая полимеризация в одном реакторе при использовании системы смешанного катализатора, способная приводить к получению мультимодального полимера, является выгодной, поскольку она делает возможным получение в одном реакторе полимера, демонстрирующего хорошее качество перемешивания, при использовании системы одного катализатора.

При обращении, например, к предпочтительному полимеру настоящего изобретения, а именно, к полиэтилену, в настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения выражение «мультимодальный полиэтилен» используют для указания на полиэтилен, характеризующийся кривой, по меньшей мере, бимодального молекулярно-массового распределения, имеющей, по меньшей мере, два пика молекулярной массы или, по меньшей мере, точку перегиба на одном крыле максимума вследствие присутствия, по меньшей мере, двух полимерных фракций, имеющих различные молекулярные массы. Мультимодальный полиэтилен также может характеризоваться наличием трех и более пиков молекулярной массы (или, по меньшей мере, двух точек перегиба на одном крыле максимума) вследствие присутствия, по меньшей мере, трех полимерных фракций, имеющих различные молекулярные массы.

Кроме того, время перехода, необходимое для достижения желательного качества мультимодального полимера, полученного при использовании системы смешанного катализатора, является достаточно коротким для того, чтобы позволить провести быстрое и надежное изменение продукции с переходом от первого предпочтительно унимодального полимера, то есть, полимера, полученного по реакции первой полимеризации, к мультимодальному полимеру, то есть, полимеру, полученному по реакции второй полимеризации.

Кроме того, в выгодном случае добиваются уменьшения количества мелких частиц в сопоставлении с тем, что имеет место в других способах перехода от системы катализатора Циглера-Натта к смешанному катализатору, что является в особенности желательным в областях применения пленки.

Кроме того, время перехода, необходимое для достижения желательного качества полимера, полученного при использовании системы катализатора Phillips, является достаточно коротким для того, чтобы позволить провести быстрое и надежное изменение продукции с переходом от мультимодального полимера, то есть, полимера, полученного в реакции второй полимеризации, к предпочтительно унимодальному полимеру, то есть, полимеру, полученному в реакции третьей полимеризации.

Вышеупомянутые стадии а), b) и с) способа изобретения предпочтительно проводят непрерывным образом, то есть, без какой-либо промежуточной стадии между ними, а, в частности, без какой-либо стадии опорожнения реактора. В выгодном случае при обращении, например, к одному предпочтительному варианту осуществления, в котором используют реактор с псевдооживленным слоем, каждый раз при изменении системы катализатора отсутствует какая-либо потребность в опорожении реактора и в заполнении реактора еще раз порошкообразным свежим полимером для формирования нового слоя.

Предпочтительно реакцию второй полимеризации проводят таким образом, чтобы каталитический компонент, приводящий к получению полимерной фракции, характеризующейся относительно более узким молекулярно-массовым распределением, сделать менее активным в сопоставлении с активностью каталитического компонента, приводящего к получению полимерной фракции, характеризующейся относительно более широким молекулярно-массовым распределением, в течение предварительно определенного первоначального периода времени.

Первый, второй и третий полимер представляют собой полиолефины, предпочтительно полиэтилен или полипропилен. Предпочтительно каждый из трех полиолефинов представляет собой полиэтилен. Предпочтительно как, по меньшей мере, одна первая, так и, по меньшей мере, одна вторая полимерные фракции второго полимера представляют собой этиленовые полимерные фракции.

Любой из трех полимеров, полученных в трех реакциях полимеризации олефинов, предпочтительно представляет собой полиэтилен, предпочтительно сополимер этилена и, по меньшей мере, одного сомомера, предпочтительно альфа-олефина.

Предпочтительные альфа-олефины включают олефины, содержащие от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода, например, пропен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен. В особенности предпочтительные сомомеры включают 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, а еще более предпочтительно 1-бутен, 1-гексен, 1-октен.

Даже в случае отнесения следующих далее соображений к гомополимеризации этилена или к сополимеризации этилена и, по меньшей мере, одного сомомера в качестве предпочтительного варианта осуществления предполагается то, что они также относятся

и к любому типу полимеризации олефинов.

Реактором предпочтительно является газофазный реактор, предпочтительно газофазный реактор непрерывного действия, в частности, газофазный реактор с псевдооживленным слоем. Однако способ изобретения также может быть использован и в других фазе или реакторах, так как, например, в массе, в суспензии или в сверхкритической среде в любом из обычных реакторов, используемых для полимеризации олефинов. Другими словами, возможными являются все способы, выбираемые из растворных способов, суспензионных способов, газофазных способов с перемешиванием и газофазных способов с псевдооживленным слоем.

Предпочтительно система катализатора Циглера-Натта содержит каталитический компонент и агент, активирующий каталитический компонент (сокатализатор).

Предпочтительно система катализатора Циглера-Натта содержит только один каталитический компонент, то есть каталитический компонент, включающий только один активный каталитический компонент, который предназначен для получения унимодального полимера.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления система катализатора Циглера-Натта содержит, по меньшей мере, один каталитический компонент Циглера-Натта, например, один или два каталитических компонента Циглера-Натта. Предпочтительно система катализатора Циглера-Натта содержит один каталитический компонент Циглера-Натта.

Предпочтительно система катализатора Циглера-Натта содержит каталитический компонент Циглера-Натта и в дополнение к этому агент, активирующий каталитический компонент Циглера-Натта.

Предпочтительно агент, активирующий каталитический компонент Циглера-Натта, содержит металлоорганическое соединение, предпочтительно представляет собой металлоорганическое соединение, предпочтительно металлоорганическое соединение металла из групп 1, 2 или 3. Предпочтительно первый активирующий агент выбирают из группы, включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него: металлоорганические алкилы, алкоксиды и галогениды.

Предпочтительные металлоорганические соединения включают литийалкилы, магний- или цинкалкилы, магнийалкилгалогениды, алюминийалкилы, кремнийалкилы, кремнийалкоксиды и кремнийалкилгалогениды. Более предпочтительно металлоорганические соединения включают алюминийалкилы и магнийалкилы. Еще более предпочтительно металлоорганические соединения включают алюминийалкилы, предпочтительно производные триалкилалюминия. Предпочтительно алюминийалкилы включают, например, триметилалюминий (ТМАЛ), триэтилалюминий (ТЭАЛ), триизобутилалюминий (ТИБАЛ) и три-*n*-гексилалюминий (ТНГАЛ) и тому подобное.

Предпочтительно система смешанного катализатора содержит компонент одноцентрового катализатора и компонент не одноцентрового катализатора.

В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения выражение «компонент одноцентрового катализатора» используют для указания на каталитический компонент, содержащий координационный комплекс металла, способный обеспечить полимеризацию мономера, в частности, олефинового мономера, предпочтительно этилена, и необязательно, по меньшей мере, один сомономера, предпочтительно альфа-олефина, в целях получения полиолефина, соответственно, полиэтилена, характеризующегося узким молекулярно-массовым распределением.

В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения полиолефин, предпочтительно полиэтилен, характеризуется узким молекулярно-

массовым распределением в случае демонстрации полиолефином, соответственно, полиэтиленом, полидисперсности M_w/M_n , меньшей или равной 5, предпочтительно находящейся в диапазоне от 1,5 до 5, более предпочтительно от 1,5 до 3, еще более предпочтительно от 2 до 3.

5 В настоящем описании изобретения и в следующей далее формуле изобретения выражение «компонент неоднородного катализатора» используют для указания на каталитический компонент, приводящий к получению полиолефина, характеризующегося полидисперсностью, большей чем 5. В порядке иллюстративного примера в качестве примеров неоднородных катализаторов могут быть рассмотрены
10 координационные соединения переходных металлов, включающие, по меньшей мере, один лиганд неметаллоценового типа, катализаторы Циглера-Натта и катализаторы Phillips.

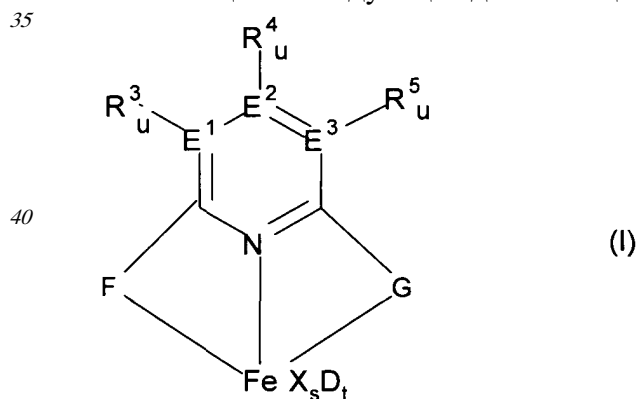
Предпочтительно система смешанного катализатора содержит каталитический компонент на основе переходного металла, стоящего в периодической таблице в конце
15 ряда, включающий, по меньшей мере, один лиганд неметаллоценового типа, и компонент одноцентрового катализатора, предпочтительно компонент металлоценового катализатора.

Предпочтительно система смешанного катализатора содержит в качестве первого каталитического компонента каталитический компонент на основе переходного металла,
20 стоящего в периодической таблице в конце ряда, для получения олефиновых полимеров в результате проведения координационной полимеризации, более предпочтительно на основе элемента из групп 8-10 периодической таблицы элементов, еще более предпочтительно выбираемого из группы, включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него: Fe, Ni, Pd, Co.

25 Предпочтительно первый каталитический компонент смешанного катализатора предпочтительно включает компонент железосодержащего катализатора, предпочтительно имеющий тридентатный лиганд, содержащий, по меньшей мере, два орто, орто-дизамещенных арильных радикала.

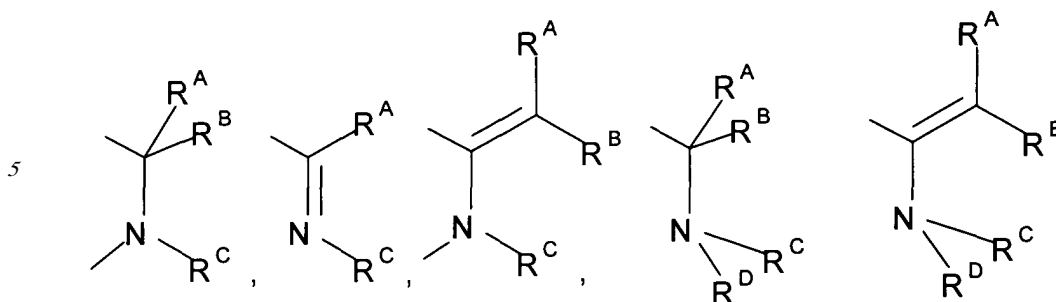
Предпочтительными компонентами железосодержащего катализатора могут быть
30 компоненты железосодержащего катализатора, описываемые в патентной заявке WO 2005/103100.

Предпочтительные компоненты железосодержащего катализатора представляют собой комплексы переходных металлов и, по меньшей мере, одного лиганда,
описываемые следующей далее общей формулой (I):



где переменные имеют следующие далее значения:

F и G независимо один от другого выбирают из группы, включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него:



10 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, содержащий 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

15 из группы, состоящей из N, P, O или S, где органические радикалы R^{3A} - R^{10A} также могут 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} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти-, шести- или семичленного кольца, и/или

20 в каждом случае два радикала R^{3A} - R^{5A} и/или в каждом случае два радикала R^{6A} - R^{10A} связаны друг с другом с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O или S,

25 R^{11A} независимо один от другого обозначает водород, C_1 - C_{22} алкил, C_2 - C_{22} алкенил, C_6 - C_{22} арил, арилалкил, содержащий 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} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного кольца,

30 R^{12A} независимо один от другого обозначает водород, C_1 - C_{22} алкил, C_2 - C_{22} алкенил, C_6 - C_{22} арил, арилалкил, содержащий 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} также могут быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала R^{12A} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного

35 кольца,

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, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале

40 и от 6 до 20 атомов С в арильном радикале, или SiR^{11A}_3 , где органические радикалы R^A , R^B также могут быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала R^A , R^B также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного кольца,

45 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, содержащий 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 также могут быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала R^C, R^D также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного кольца,

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

10 X независимо один от другого обозначает фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1-C_{10} алкил, C_2-C_{10} алкенил, C_6-C_{20} арил, арилалкил, содержащий 1-10 атомов C в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов C 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 объемистые некоординирующие анионы, где органические радикалы X^A также могут быть замещены галогенами и/или, по меньшей мере, одним радикалом R^{13A} , и радикалы X необязательно связаны друг с другом,

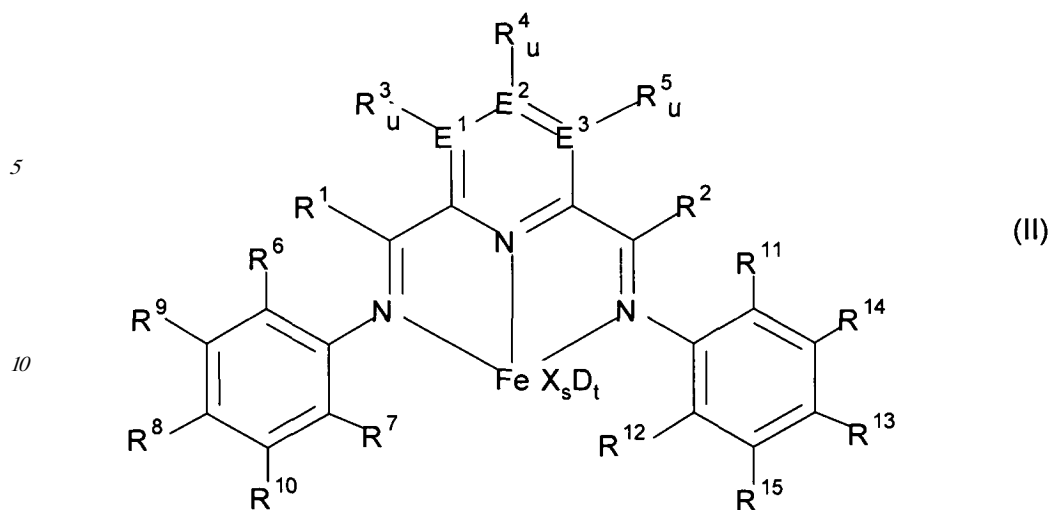
15 R^{13A} независимо один от другого обозначает водород, C_1-C_{22} алкил, C_2-C_{22} алкенил, C_6-C_{22} арил, арилалкил, содержащий от 1 до 10 атомов C в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов C в арильном радикале, или SiR^{14A}_3 , где органические радикалы R^{13A} также могут быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала R^{13A} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного кольца,

25 R^{14A} независимо один от другого обозначает водород, C_1-C_{20} алкил, C_2-C_{20} алкенил, C_6-C_{20} арил, арилалкил, содержащий от 1 до 10 атомов C в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов C в арильном радикале, где органические радикалы R^{14A} также могут быть замещены галогенами, и/или в каждом случае два радикала R^{14A} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного кольца, s составляет 1, 2, 3 или 4, t находится в диапазоне от 0 до 4.

30 В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления, по меньшей мере, один железосодержащий катализатор описывается формулой (II):

40

45



15 где переменные имеют следующие далее значения:

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, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и 6-20 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 также могут быть замещены галогенами, NR^{16}_2 , OR^{16} или SiR^{17}_3 , и/или два радикала R^1 - R^2 также могут быть связаны с R^3 - R^5 с образованием пяти-, шести- или семичленного кольца,

25 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, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и 6-20 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} также могут быть замещены галогенами, NR^{16}_2 , OR^{16} или SiR^{17}_3 , и/или в каждом случае два радикала R^3 - R^5 могут быть связаны друг с другом, и/или в каждом случае два радикала R^6 - R^{10} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти-, шести- или семичленного кольца, и/или в каждом случае два радикала R^{11} - R^{15} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти-, шести- или семичленного кольца, и/или в каждом случае два радикала R^3 - R^5 связаны друг с другом, и/или в каждом случае два радикала R^6 - R^{10} связаны друг с другом с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, и/или в каждом случае два радикала R^{11} - R^{15} связаны друг с другом с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, 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} ,

45 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 обозначает водород, C_1 - C_{22} алкил, C_2 - C_{22} алкенил, C_6 - C_{22} арил, арилалкил, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и 6-20 атомов С в арильном радикале, или SiR^{17}_3 , где органические радикалы R^{16} также могут
 5 быть замещены галогенами, и в каждом случае два радикала R^{16} также могут быть связаны с образованием пяти- или шестичленного кольца,

R^{17} независимо один от другого обозначает водород, C_1 - C_{22} алкил, C_2 - C_{22} алкенил, C_6 - C_{22} арил или арилалкил, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и
 10 6-20 атомов С в арильном радикале, и в каждом случае два радикала R^{17} также могут быть связаны друг с другом с образованием пяти- или шестичленного кольца,

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

15 и независимо один от другого составляет 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 обозначает фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1 - C_{10} алкил, C_2 - C_{10} алкенил, C_6 - C_{20} арил, арилалкил, содержащий 1-10 атомов С в алкильном
 20 радикале и 6-20 атомов С в арильном радикале, где органические радикалы X также могут быть замещены при использовании R^{18} , NR^{18}_2 , OR^{18} , SR^{18} , SO_3R^{18} , $OC(O)R^{18}$, CN , SCN , β -дикетоната, CO , BF_4^- , PF_6^- или объемистых некоординирующих анионов, и радикалы X там, где это уместно, связаны друг с другом,

25 R^{18} независимо один от другого обозначает водород, C_1 - C_{20} алкил, C_2 - C_{20} алкенил, C_6 - C_{20} арил, арилалкил, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и 6-20 атомов С в арильном радикале, или SiR^{19}_3 , где органические радикалы R^{18} также могут
 30 быть замещены галогенами или азот- и кислородсодержащими группами, и в каждом случае два радикала R^{18} также могут быть связаны с образованием пяти- или шестичленного кольца,

R^{19} независимо один от другого обозначает водород, C_1 - C_{20} алкил, C_2 - C_{20} алкенил, C_6 - C_{20} арил или арилалкил, содержащий от 1 до 10 атомов С в алкильном радикале и
 35 6-20 атомов С в арильном радикале, где органические радикалы R^{19} также могут быть замещены галогенами или азот- и кислородсодержащими группами, и в каждом случае два радикала R^{19} также могут быть связаны с образованием пяти- или шестичленного
 40 кольца,

s составляет 1, 2, 3 или 4, в частности, 2 или 3,

D представляет собой нейтральный донор, и

t находится в диапазоне от 0 до 4, в частности, составляет 0, 1 или 2.

Предпочтительно, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R^6 - R^8
 45 и R^{11} - R^{13} , представляет собой хлор, бром, иод, CF^3 или OR^{11} .

Три атома E^1 - E^3 в молекуле могут быть идентичными или различными. Для E^1 в виде фосфора E^2 - E^3 в каждом случае предпочтительно представляют собой углерод.

Для E^1 в виде азота E^2 и E^3 в каждом случае предпочтительно представляют собой азот или углерод, в частности, углерод,

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

R^1 - R^2 могут варьироваться в широком диапазоне. Возможные углеводородорганические заместители R^1 - R^2 представляют собой, например, нижеследующее: 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, в свою очередь, может иметь C_1 - C_{10} алкильную группу и/или C_6 - C_{10} арильную группу в качестве заместителей, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил, C_2 - C_{22} алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным, и у которого двойная связь может быть внутренней или концевой, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или 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 дополнительными алкильными группами, например, бензил, о-, м-, п-метилбензил, 1- или 2-этилфенил, где два радикала R^1 - R^2 также могут быть соединены с образованием 5-, 6- или 7-членного кольца, и/или двое из вицинальных радикалов R^1 - R^2 могут быть соединены с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы R^1 - R^2 также могут быть замещены галогенами, такими как фтор, хлор или бром. Кроме того, R^3 - R^{15} также могут представлять собой амино 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. Кроме того, возможные радикалы R^{16} и R^{17} более полно описываются ниже. Два R^{16} и/или R^{17} также могут быть соединены с образованием 5- или 6-членного кольца. Радикалы SiR^{17}_3 также могут быть связаны с E^1 - E^3 через кислород или азот. Примеры R^{17} представляют собой триметилсилилокси, триэтилсилилокси, бутилдиметилсилилокси, трибутилсилилокси или три-трет-бутилсилилокси.

Заместители R^3 - R^{15} могут варьироваться в широком диапазоне до тех пор, пока, по меньшей мере, один радикал R из R^6 - R^{15} представляет собой хлор, бром и иод, CF_3 или OR^{11} . Возможные углеводородорганические заместители R^3 - R^{15} представляют собой, например, нижеследующее: 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, в свою очередь, может иметь C_1 - C_{10} алкильную группу

и/или C₆-C₁₀ арильную группу в качестве заместителей, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил, C₂-C₂₂ алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным, и у которого двойная связь может быть внутренней или концевой, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил, C₆-C₂₂ 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 R³-R⁵ и/или два вицинальных радикала R⁶-R¹⁵ также могут быть соединены с образованием 5-, 6- или 7-членного кольца, и/или два из вицинальных радикалов R³-R⁵ и/или два из вицинальных радикалов R⁶-R¹⁵ могут быть соединены с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, и/или органические радикалы R³-R⁵ и/или R⁶-R¹⁵ также могут быть замещены галогенами, такими как фтор, хлор или бром. Кроме того, R³-R¹⁵ также могут представлять собой амино NR¹⁶₂ или SiR¹⁷₃, алкокси или арилокси OR¹⁶, например, диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метокси, этокси или изопропокси, или галоген, такой как фтор, хлор или бром. Кроме того, возможные радикалы R¹⁶ и R¹⁷ более полно описываются ниже. Два R¹⁶ и/или R¹⁷ также могут быть соединены с образованием 5- или 6-членного кольца. Радикалы SiR¹⁷₃ также могут быть связаны с E¹-E³ через кислород или азот. Примеры R¹⁷ представляют собой триметилсилилокси, триэтилсилилокси, бутилдиметилсилилокси, трибутилсилилокси или три-трет-бутилсилилокси.

Предпочтительные радикалы R³-R⁵ представляют собой 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 фенилы, триалкил- или -трихлорзамещенные фенилы, нафтил, бифенил и антранил. В особенности предпочтительные кремнийорганические заместители представляют собой триалкилсилильные группы, содержащие от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале, в частности, триметилсилильные группы.

Предпочтительные радикалы R⁶-R¹⁵ представляют собой 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 R⁶-R¹⁵ представляет собой хлор, бром, иод, CF₃ или OR¹¹.

Предпочтительно, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R⁶-R⁸ и R¹¹-R¹³, представляет собой хлор, бром или CF₃, и, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R⁶-R⁸ и R¹¹-R¹³, представляет собой водород или C₁-C₄ алкил, где алкил может быть линейным или разветвленным, в частности, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил или трет-бутил.

В частности, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R⁶-R⁸ и R¹¹-R¹³, представляет собой хлор или бром, и, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R⁶-R⁸ и R¹¹-R¹³, представляет собой водород или метил.

5 Предпочтительно R⁶ и/или R¹¹ представляют собой хлор или бром, а R⁷, R⁸, R¹² и/или R¹³ представляют собой водород или метил. В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения R⁶ и R⁸ и/или R¹¹ и R¹³ представляют собой хлор или бром, а R⁷ и/или R¹² представляют собой водород или метил. В одном
10 дополнительном предпочтительном варианте осуществления R⁶ и R¹¹ являются идентичными, и/или R⁷ и R¹² являются идентичными, и/или R⁸ и R¹³ являются идентичными, где, по меньшей мере, одна пара идентичных остатков R представляет собой хлор или бром. В еще одном предпочтительном варианте осуществления R⁶ и
15 R¹¹ являются различными, и/или R⁷ и R¹² являются различными, и/или R⁸ и R¹³ являются различными, где, по меньшей мере, один остаток R представляет собой хлор или бром. Особенное предпочтение отдается железосодержащим компонентам, в которых, по меньшей мере, один остаток R R⁶-R⁸ и/или R¹¹-R¹³ представляет собой хлор.

20 В частности, по меньшей мере, один радикал R из группы, состоящей из R⁹, R¹⁰, R¹⁴ и R¹⁵, представляет собой водород или C₁-C₂₂ алкил, который также может быть замещен галогенами, например, метил, трифторметил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил или винил. Особенное предпочтение отдается R⁹, R¹⁰, R¹⁴
25 и R¹⁵, представляющим собой водород или метил, этил, н-пропил, н-бутил, предпочтительно водород. В особенности R⁹, R¹⁰, R¹⁴ и R¹⁵ являются идентичными.

Варьирование радикалов R¹⁶ делает возможным тонкое регулирование, например, физических свойств, таких как растворимость. Возможные углеродорганические
30 заместители R¹⁶ представляют собой, например, нижеследующее: C₁-C₂₀ 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, в свою очередь, может иметь C₆-C₁₀
35 арильную группу в качестве заместителя, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклододецил, C₂-C₂₀ алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным, и у которого двойная связь может быть внутренней или концевой, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил,
40 циклооктенил или циклооктадиенил, C₆-C₂₀ 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
45 дополнительными алкильными группами, например, бензил, о-, м-, п-метилбензил, 1- или 2-этилфенил, где два радикала R¹⁶ также могут быть соединены с образованием 5- или 6-членного кольца, и органические радикалы R¹⁶ также могут быть замещены

галогенами, такими как фтор, хлор или бром.

Возможными радикалами R^{17} в кремнийорганических заместителях SiR^{17}_3 являются те же самые радикалы, что и описывавшиеся ранее для R^1-R^2 , где два радикала R^{17} также могут быть соединены с образованием 5- или 6-членного кольца, например, как в случае триметилсилила, триэтилсилила, бутилдиметилсилила, трибутилсилила, триаллилсилила, трифенилсилила или диметилфенилсилила. Предпочтение отдается использованию в качестве радикалов R^{17} 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.

Лиганды X представляют собой результат, например, выбора надлежащих исходных соединений металлов, использующихся для синтеза компонента железосодержащего катализатора, но также могут варьироваться и после этого. Возможные лиганды X представляют собой, в частности, галогены, такие как фтор, хлор, бром или йод, в частности, хлор. Подходящие лиганды X также представляют собой и алкильные радикалы, такие как метил, этил, пропил, бутил, винил, аллил, фенил или бензил, где органические радикалы X также могут быть замещены при использовании R^{18} . В качестве дополнительных лигандов X могут быть упомянуты, исключительно в порядке примера и никоим образом не исчерпывания, трифторацетат, BF_4^- , PF_6^- и слабокоординирующие или некоординирующие анионы (смотрите, например, публикацию S. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), например, $B(C_6F_5)_4^-$. В особенности подходящие лиганды X также представляют собой и амиды, алкоксиды, сульфонаты, карбоксилаты и β -дикетонаты. Некоторые из данных замещенных лигандов X являются в особенности предпочтительными для использования, поскольку они могут быть получены из дешевых и легко доступных исходных материалов. Таким образом, одним в особенности предпочтительным вариантом реализации является тот, у которого X представляет собой диметиламид, метоксид, этоксид, изопропоксид, феноксид, нафтоксид, трифторметансульфонат, п-толуолсульфонат, ацетат или ацетилацетонат.

Количество s лигандов X зависит от степени окисления железа. Таким образом, количество s в общем случае не может быть приведено. Степень окисления железа в каталитически активных комплексах специалистам в соответствующей области техники обычно известна. Однако также можно использовать и комплексы, у которых степень окисления не соответствует степени окисления активного катализатора. Затем такие комплексы могут быть надлежащим образом восстановлены или окислены при использовании подходящих активаторов. Предпочтение отдается использованию комплексов железа в степени окисления +3 или +2.

D представляет собой незаряженный донор, в частности, незаряженное основание Льюиса или кислота Льюиса, например, амины, спирты, простые эфиры, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, сульфиды или фосфины, которые могут быть связаны с железосодержащим центром или же могут все еще присутствовать в виде остаточного растворителя после получения компонентов железосодержащих катализаторов.

Количество t лигандов D может находиться в диапазоне от 0 до 4 и зачастую зависит от растворителя, в котором получают комплекс железа, и от времени, в течение которого получающиеся в результате комплексы высушивают, и поэтому также может представлять собой нецелое число, такое как 0,5 или 1,5. В частности, t составляет 0, 1-2.

Предпочтительные компоненты железосодержащего катализатора, описываемые формулой (II), представляют собой хлорид 2,6-бис[1-(2-хлор-4,6-диметилфенилимино)этил]пиридин железа (II), дихлорид 2,6-бис[1-(2-хлор-6-метилфенилимино)этил]пиридин железа (II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-дихлорфенилимино)этил]пиридин железа (II),
5 дихлорид 2,6-бис[1-(2,4-дихлор-6-метилфенилимино)этил]пиридин железа (II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-дифторфенилимино)этил]пиридин железа (II), дихлорид 2,6-бис[1-(2,6-дибромфенилимино)этил]пиридин железа (II) или соответствующие дибромиды или трибромиды.

Получение комплексов железа описывается, например, в публикациях J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 и WO 98/27124.

Предпочтительно система смешанного катализатора в качестве второго каталитического компонента содержит катализатор на основе переходного металла, стоящего в периодической таблице в начале ряда, для получения олефиновых полимеров в результате проведения координационной полимеризации, более предпочтительно
15 катализаторы на основе элемента из групп 4-6 Периодической Таблицы Элементов, еще более предпочтительно выбираемого из группы, состоящей из Ti, V, Cr, Zr, Hf.

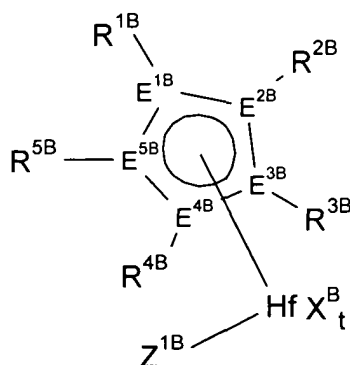
Предпочтительно второй каталитический компонент системы смешанного катализатора содержит моноциклопентадиенильный комплекс металла из групп 4-6 Периодической Таблицы Элементов, у которого циклопентадиенильная система
20 предпочтительно замещена незаряженным донором, или гафноценом.

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

Предпочтительными компонентами одноцентровых катализаторов, подходящими для использования в качестве компонентов вторых катализаторов системы смешанного катализатора, могут быть катализаторы полимеризации на основе моноциклопентадиенильного комплекса металла из групп 4-6 Периодической Таблицы Элементов, предпочтительно компоненты гафноценовых катализаторов, таких как,
30 например, циклопентадиенильные комплексы. Циклопентадиенильные комплексы могут быть, например, мостиковыми или немостиковыми бисциклопентадиенильными комплексами, описывавшимися, например, в документах EP 129368, EP 561479, EP 545304 и EP 576970, моноциклопентадиенильными комплексами, такими как мостиковые амидоциклопентадиенильные комплексы, описывавшиеся, например, в документе EP
35 416815, многоядерными циклопентадиенильными комплексами, описывавшимися в документе EP 632063, пи-лигандзамещенными тетрагидропенталенами, описывавшимися в документе EP 659758, или пи-лигандзамещенными тетрагидроинденами, описывавшимися в документе EP 661300.

В особенности предпочтительные гафноцены представляют собой комплексы гафния,
40 описываемые следующей далее общей формулой:

(III)



где заместители и индексы имеют следующие далее значения:

X^B представляет собой фтор, хлор, бром, иод, водород, C_1 - C_{10} алкил, C_2 - C_{10} алкенил, C_6 - C_{15} арил, алкиларил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 20 атомов углерода в арильной части, $-OR^{6B}$ или $-NR^{6B}R^{7B}$, или два радикала X^B образуют замещенный или незамещенный диеновый лиганд, в частности, 1,3-диеновый лиганд, и радикалы X^B являются идентичными или различными, и могут быть соединены друг с другом,

E^{1B} - E^{5B} в каждом случае представляют собой углерод, или не более, чем один E^{1B} - E^{5B} представляет собой фосфор или азот, предпочтительно углерод,

t составляет 1, 2 или 3 и зависит от валентности Hf таким образом, чтобы металлоценовый комплекс, описываемый общей формулой (I), был бы незаряженным, где

R^{6B} и R^{7B} в каждом случае представляют собой C_1 - C_{10} алкил, C_6 - C_{15} арил, алкиларил, арилалкил, фторалкил или фторарил, в каждом случае содержащие от 1 до 10 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 20 атомов углерода в арильной части, и

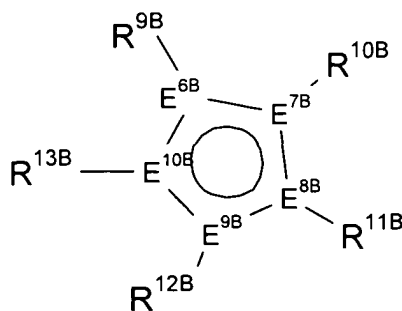
R^{1B} - R^{5B} в каждом случае независимо один от другого представляют собой водород, C_1 - C_{22} алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, которые, в свою очередь, могут иметь C_1 - C_{10} алкильные группы в качестве заместителей, C_2 - C_{22} алкенил, C_6 - C_{22} арил, арилалкил, содержащий от 1 до 16 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 21 атома 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} также могут быть замещены галогенами, и/или два радикала R^{1B} - R^{5B} , в частности, вицинальные радикалы, также могут быть соединены с образованием пяти-, шести- или семичленного кольца, и/или два вицинальных радикала R^{1D} - R^{5D} могут быть соединены с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, где

радикалы R^{8B} могут быть идентичными или различными и в каждом случае могут 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

5 (IV)



10 где радикалы R^{9B} - R^{13B} в каждом случае независимо один от другого представляют собой водород, C_1 - C_{22} алкил, 5-7-членный циклоалкил или циклоалкенил, который, в свою очередь, может иметь C_1 - C_{10} алкильные группы в качестве заместителей, C_2 - C_{22} алкенил, C_6 - C_{22} арил, ариалкил, содержащий от 1 до 16 атомов углерода в алкильной

15 части и 6-21 атом 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} также могут быть замещены галогенами, и/или два радикала R^{9B} - R^{13B} , в частности, вицинальные радикалы, также могут быть соединены с образованием пяти-, шести- или семичленного кольца, и/или два

20 вицинальных радикала R^{9B} - R^{13B} могут быть соединены с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, содержащего, по меньшей мере, один атом из группы, состоящей из N, P, O и S, где

радикалы R^{14B} являются идентичными или различными и в каждом случае

25 представляют 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} в каждом случае представляют собой углерод, или не более, чем один

E^{6B} - E^{10B} представляет собой фосфор или азот, предпочтительно углерод,

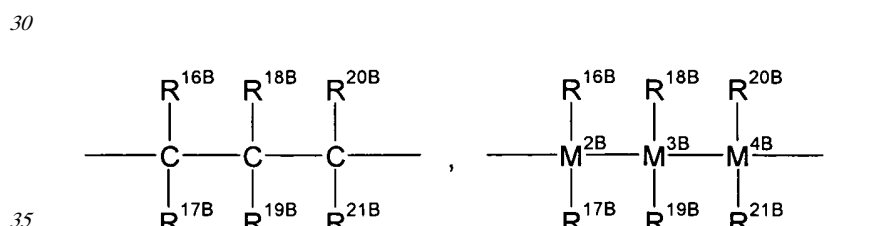
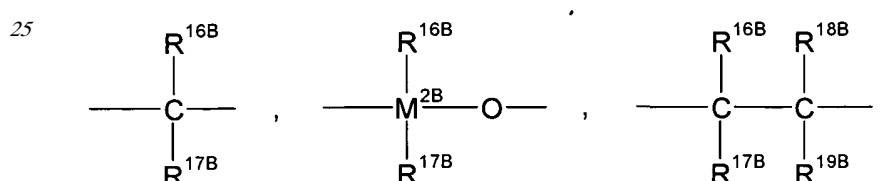
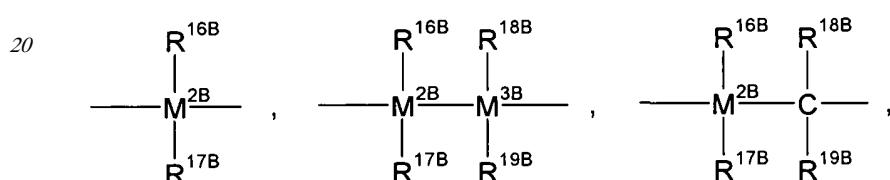
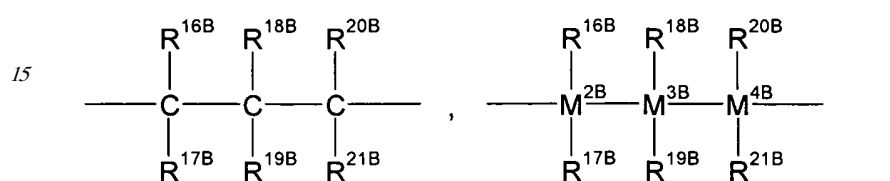
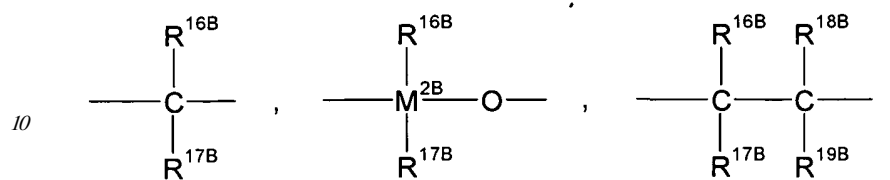
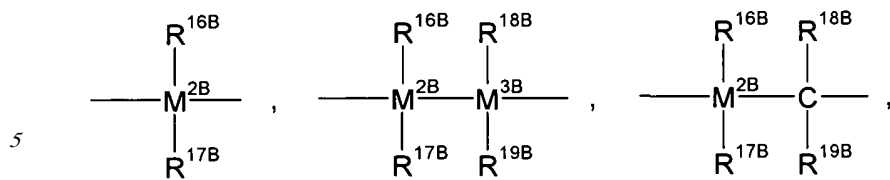
30 или где радикалы R^{4B} и Z^{1B} совместно образуют группу $-R^{15B}_v-A^{1B}$, где

R^{15B} представляет собой

35

40

45



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

или $=P(O)R^{16B}$,

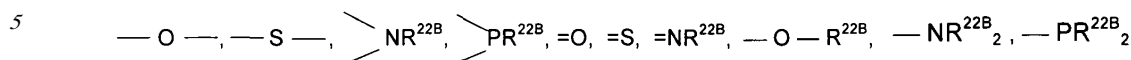
где

40 $R^{16B}-R^{21B}$ являются идентичными или различными и в каждом случае представляют 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} алкоксигруппу, C_7-C_{15} алкиларилоксигруппу, 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 совместно с атомами, их соединяющими, образуют насыщенное или ненасыщенное кольцо, содержащее от 4 до

45 15 атомов углерода, и

M^{2B} - M^{4B} в каждом случае представляют собой кремний, германий или олово или предпочтительно кремний,

A^{1B} представляет собой



или незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую кольцевую систему, где

10 радикалы R^{22B} в каждом случае независимо один от другого представляют собой 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, в свою очередь, может иметь C_1 - C_4 алкильные группы в качестве заместителей, или C_3 - C_{10} циклоалкил,

15 v составляет 1 или в случае A^{1B} в виде незамещенной, замещенной или конденсированной гетероциклической кольцевой системы также может составлять 0, или где радикалы R^{4B} и R^{12B} совместно образуют группу $-R^{15B}$.

20 A^{1B} может, например, совместно с мостиком R^{15B} образовывать амин, простой эфир, простой тиоэфир или фосфин. Однако A^{1B} также может представлять собой незамещенную, замещенную или конденсированную гетероциклическую ароматическую кольцевую систему, которая в дополнение к атомам углерода кольца может содержать гетероатомы из группы, состоящей из кислорода, серы, азота и фосфора. Примеры 5-членных гетероарильных групп, которые в качестве элементов кольца в дополнение к атомам углерода могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или атом серы или кислорода, представляют собой 2-фурил, 2-тиенил, 2-пирролил, 3-изоксазол, 5-изоксазол, 3-изотиазол, 5-изотиазол, 1-пиразол, 3-пиразол, 5-пиразол, 2-оксазол, 4-оксазол, 5-оксазол, 2-тиазол, 4-тиазол, 5-тиазол, 2-имидазол, 4-имидазол, 5-имидазол, 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-фосфабензил, 3-пиридазинил, 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. 5-членные и 6-членные гетероарильные группы также могут быть замещены C_1 - C_{10} алкилом, C_6 - C_{10} арилом, алкиларилом, содержащим 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 сконденсированы с одним или несколькими представителями ароматики или гетероароматики. Примеры бензоконденсированных 5-членных гетероарильных групп представляют собой 2-индолил, 7-индолил, 2-кумаронил, 7-кумаронил, 2-тионафтенил, 7-тионафтенил, 3-индазол, 7-индазол, 2-бензимидазол и 7-бензимидазол. Примеры бензоконденсированных 6-членных гетероарильных групп представляют собой 2-хинолил, 8-хинолил, 3-циннолил, 8-циннолил, 1-фталазил, 2-хиназол, 4-хиназол, 8-хиназол, 5-хиноксалил, 4-акридил, 1-фенантридил и 1-феназил. Наименования и нумерация для гетероциклов были взяты из публикации L. Fieser and M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

Радикалы X^B в общей формуле (III) предпочтительно являются идентичными, предпочтительно представляют собой фтор, хлор, бром, C_1 - C_7 алкил или аралкил, в частности, хлор, метил или бензил.

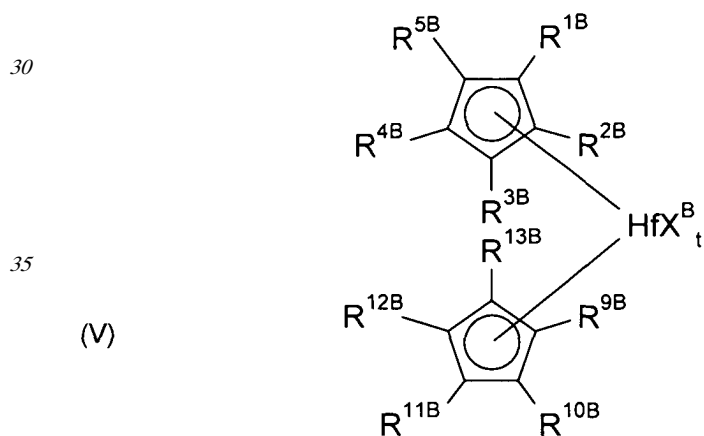
Синтез таких комплексов может быть проведен по способам, самим по себе известным, при этом предпочтительной является реакция между надлежащим образом замещенными циклическими углеводородными анионами и галогенидами гафния. Примеры надлежащих препаративных способов описываются, например, в публикации *Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989), 359-370.

Гафноцены могут быть использованы в рацемической или псевдорацемической форме. Термин «псевдорацемическая форма» обозначает комплексы, у которых два циклопентадиенильных лиганда находятся в рацемической компоновке друг по отношению к другу при игнорировании всех других заместителей в комплексе.

Примеры подходящих гафноценов, помимо прочего, представляют собой дихлорид метиленбис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид метиленбис(3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид метиленбис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид метиленбис(инденил)гафния, дихлорид метиленбис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(3-триметилсилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(3-фенилциклопентадиенил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(инденил)гафния, дихлорид изопропилиденбис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид этиленбис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид этиленбис(инденил)гафния, дихлорид этиленбис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид тетраметилэтилен-9-флуоренилциклопентадиенилгафния, дихлорид диметилсиландиилбис(тетраметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-триметилсилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-трет-бутил-5-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-трет-бутил-5-этилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метиленденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-изопропилиденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-трет-бутилиденил)гафния, дибромид диэтилсиландиилбис(2-метиленденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-метил-5-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(3-этил-5-изопропилциклопентадиенил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-этилиденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4,5-бензинденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-этил-4,5-бензинденил)гафния, дихлорид метилфенилсиландиилбис(2-метил-4,5-бензинденил)гафния, дихлорид метилфенилсиландиилбис(2-этил-4,5-бензинденил)гафния, дихлорид дифенилсиландиилбис(2-метил-4,5-бензинденил)гафния, дихлорид дифенилсиландиилбис(2-метиленденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4-фенилиденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-этил-4-фенилиденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4-(1-нафтил)инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-этил-4-(1-нафтил)инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-пропил-4-(1-нафтил)инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-изобутил-4-(1-нафтил)инденил)гафния,

дихлорид диметилсиландиилбис(2-пропил-4-(9-фенантрин)инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4-изопропилинденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2,7-диметил-4-изопропилинденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4,6-диизопропилинденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4-[п-трифторметилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4-[3',5'-диметилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диэтилсиландиилбис(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-этил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-пропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-н-бутил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиилбис(2-гексил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиил(2-изопропил-4-фенилинденил)(2-метил-4-фенилинденил)гафния, дихлорид диметилсиландиил(2-изопропил-4-(1-нафтил)инденил)(2-метил-4-(1-нафтил)инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-этил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[3',5'-бис-трет-бутилфенил]инденил)гафния, дихлорид диметилсиландиил(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[1'-нафтил]инденил)гафния и дихлорид этилен(2-изопропил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)(2-метил-4-[4'-трет-бутилфенил]инденил)гафния, а также соответствующие производные диметилгафния, монохлормоно(алкиларилокси)гафния и ди(алкиларилокси)гафния. Комплексы могут быть использованы в рацемической форме, мезоформе или в виде их смесей.

В числе гафноценов, описываемых вышеупомянутой общей формулой, предпочтительными являются, те, которые описываются следующей далее формулой



В числе соединений, описываемых формулой (V), предпочтение отдается тем, у 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 составляет 1 или 2, предпочтительно 2,

R^{1B} - R^{5B} в каждом случае представляют собой водород, C_1 - C_8 алкил, C_6 - C_8 арил,

$\text{NR}^{8\text{B}}_2$, $\text{OSiR}^{8\text{B}}_3$ или $\text{Si}(\text{R}^{8\text{B}})_3$, и

$\text{R}^{9\text{B}}\text{-R}^{13\text{B}}$ в каждом случае представляют собой водород, $\text{C}_1\text{-C}_8$ алкил или $\text{C}_6\text{-C}_8$ арил,

$\text{NR}^{14\text{B}}_2$, $\text{OSiR}^{14\text{B}}_3$ или $\text{Si}(\text{R}^{14\text{B}})_3$,

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

В особенности подходящими для использования являются гафноцены, описываемые формулой (V), у которых циклопентадиенильные радикалы являются идентичными.

Примеры в особенности подходящих соединений, описываемых формулой (V), помимо прочего, представляют собой:

дихлорид бис(циклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(инденил)гафния, дихлорид бис(флуоренил)гафния, дихлорид бис(тетрагидроинденил)гафния, дихлорид бис(пентаметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(триметоксисилилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(этилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(изобутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(3-бутенилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(1,3-ди-трет-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(трифторметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(трет-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(фенилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(N,N-диметиламинометилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(1,3-диметилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(1-н-бутил-3-метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (циклопентадиенил)(метилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (циклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (метилциклопентадиенил)(н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид (циклопентадиенил)(1-метил-3-н-бутилциклопентадиенил)гафния, дихлорид бис(тетраметилциклопентадиенил)гафния, а также соответствующие производные диметилгафния.

Дополнительные примеры представляют собой соответствующие производные гафноцена, у которых один или два хлоридных лиганда замещены бромидом или иодидом.

Дополнительными подходящими металлоценами могут быть те, которые в своей основе описываются формулами (III) или (V), где вместо гафния предусматривается другой переходный металл, выбираемый из группы, состоящей из соединений переходных металлов, стоящих в периодической таблице в начале ряда, такой как, например, Ti, Zr, V, Cr.

В порядке иллюстративного примера система смешанного катализатора предпочтительно содержит, по меньшей мере, один металлоцен в качестве компонента одноцентрового катализатора (B) (например, гафноцен или цирконоцен) и соединения, по меньшей мере, одного переходного металла неметаллоценового типа в качестве компонента неодноцентрового катализатора (A), предпочтительно переходного металла, стоящего в периодической таблице в конце ряда, более предпочтительно компонент железосодержащего катализатора, предпочтительно имеющий тридентатный лиганд, содержащий, по меньшей мере, два арильных радикала, при этом каждый из них имеет галогеновый и/или алкильный заместитель.

Предпочтительно реакцию первой полимеризации олефинов проводят в присутствии

первой предварительно определенной концентрации, по меньшей мере, одного вспомогательного агента, такого как, например, антистатик.

Предпочтительно вторую полимеризацию олефинов проводят в присутствии второй предварительно определенной концентрации вспомогательного агента, при этом
5 упомянутая вторая предварительно определенная концентрация находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая первая предварительно определенная концентрация.

Предпочтительно реакцию третьей полимеризации олефинов проводят в присутствии третьей предварительно определенной концентрации вспомогательного агента, при
10 этом упомянутая третья предварительно определенная концентрация находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая вторая предварительно определенная концентрация.

Предпочтительно реакцию первой полимеризации олефинов проводят в присутствии первой предварительно определенной концентрации регулятора молярной массы,
15 предпочтительно водорода, предпочтительно большей, чем 2 ч./млн., предпочтительно большей, чем 3 ч./млн., предпочтительно находящейся в диапазоне от 4 до 8 ч./млн.

Предпочтительно реакцию второй полимеризации олефинов проводят в присутствии второй предварительно определенной концентрации регулятора молярной массы,
предпочтительно меньшей, чем упомянутая первая предварительно определенная
20 концентрация регулятора молярной массы, предпочтительно меньшей, чем 1 ч./млн., предпочтительно меньшей, чем 0,1 ч./млн.

Предпочтительно реакцию третьей полимеризации олефинов проводят в присутствии третьей предварительно определенной концентрации регулятора молярной массы,
предпочтительно меньшей, чем упомянутая вторая концентрация регулятора молярной
25 массы, предпочтительно меньшей, чем 0,1 ч./млн. Более предпочтительно реакцию третьей полимеризации олефинов проводят в отсутствие регулятора молярной массы.

Предпочтительно реакцию первой полимеризации олефинов проводят в присутствии первой предварительно определенной концентрации первого антистатика,
предпочтительно находящейся в диапазоне от 10 до 600 ч./млн., более предпочтительно
30 от 10 до 400 ч./млн., более предпочтительно от 20 до 200 ч./млн., более предпочтительно от 30 до 150 ч./млн.

Предпочтительно антистатик, использующийся в реакции первой полимеризации, (первый антистатик) содержит алкоксамин (такой как, например, коммерчески доступный Atmer, например, Atmer163).

Предпочтительно вторую полимеризацию олефинов проводят в присутствии второй
35 предварительно определенной концентрации первого антистатика, предпочтительно того же самого антистатика, что и использовавшийся в первой полимеризации олефинов, при этом упомянутая вторая предварительно определенная концентрация находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая первая предварительно
40 определенная концентрация. Предпочтительно вторая предварительно определенная концентрация первого антистатика в реакции второй полимеризации находится в диапазоне от 5 до 50 ч./млн., более предпочтительно от 5 до 40 ч./млн., более предпочтительно от 5 до 30 ч./млн., более предпочтительно от 5 до 20 ч./млн., более предпочтительно от 5 до 15 ч./млн. и в любом случае является меньшей, чем упомянутая
45 первая предварительно определенная концентрация. В альтернативном варианте, вторую полимеризацию олефинов проводят в отсутствие первого антистатика.

Предпочтительно реакцию третьей полимеризации олефинов проводят в присутствии третьей предварительно определенной концентрации первого антистатика,

предпочтительно того же самого антистатика, что и использовавшийся в первой полимеризации олефинов, при этом упомянутая третья предварительно определенная концентрация находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая первая предварительно определенная концентрация. Упомянутая третья предварительно определенная концентрация первого антистатика в реакции третьей полимеризации предпочтительно находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая первая предварительно определенная концентрация, и предпочтительно меньшего, чем упомянутая вторая предварительно определенная концентрация, предпочтительно от 0 до 10 ч./млн., более предпочтительно от 0 до 5 ч./млн., предпочтительно от 0,3 до 5 ч./млн.

Предпочтительно реакцию третьей полимеризации олефинов проводят в отсутствие первого антистатика.

Предпочтительно вторую полимеризацию олефинов проводят в присутствии предварительно определенной концентрации второго антистатика, отличного от упомянутого первого антистатика, предпочтительно коммерчески доступного Costelan AS100, предпочтительно при концентрации в диапазоне от 0 до 100 ч./млн., предпочтительно от 5 до 50 ч./млн., предпочтительно от 6 до 20 ч./млн.

Предпочтительно третью полимеризацию олефинов проводят в присутствии предварительно определенной концентрации второго антистатика, предпочтительно того же самого антистатика, что и использовавшийся в реакции второй полимеризации, предпочтительно при концентрации, меньшей, чем концентрация, использовавшаяся в реакции второй полимеризации, предпочтительно при концентрации в диапазоне от 0 до 80 ч./млн., предпочтительно от 2 до 20 ч./млн., предпочтительно от 3 до 10 ч./млн.

Предпочтительно реакцию первой полимеризации проводят в присутствии первой предварительно определенной концентрации агента, активирующего каталитический компонент Циглера-Натта, предпочтительно содержащего металлоорганическое соединение, предпочтительно представляющего собой металлоорганическое соединение, предпочтительно металлоорганическое соединение металла из групп 1, 2 или 3. Предпочтительно первый активирующий агент выбирают из группы, включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него: металлоорганические алкилы, алкоксиды и галогениды.

Предпочтительно упомянутая первая предварительно определенная концентрация агента, активирующего каталитический компонент Циглера-Натта, является большей чем 15 ч./млн., предпочтительно находящейся в диапазоне от 20 ч./млн. до 500 ч./млн., более предпочтительно от 30 до 400 ч./млн., более предпочтительно от 60 до 400 ч./млн.

Предпочтительно реакцию второй полимеризации проводят в присутствии второй предварительно определенной концентрации упомянутого агента, активирующего каталитический компонент Циглера-Натта, предпочтительно меньшей, чем упомянутая первая предварительно определенная концентрация, предпочтительно меньшей чем 30 ч./млн., предпочтительно меньшей чем 20 ч./млн., предпочтительно меньшей чем 15 ч./млн., предпочтительно меньшей чем 10 ч./млн. Более предпочтительно реакцию второй полимеризации проводят в отсутствие упомянутого агента, активирующего каталитический компонент Циглера-Натта.

Предпочтительно реакцию третьей полимеризации проводят в присутствии третьей предварительно определенной концентрации упомянутого агента, активирующего каталитический компонент Циглера-Натта, предпочтительно меньшей, чем упомянутая первая предварительно определенная концентрация, предпочтительно меньшей чем 30 ч./млн., предпочтительно меньшей чем 25 ч./млн., предпочтительно меньшей чем 15 ч./

млн., предпочтительно меньшей чем 10 ч./млн. Более предпочтительно реакцию третьей полимеризации проводят в отсутствие упомянутого агента, активирующего каталитический компонент Циглера-Натта.

В соответствии с вышеупомянутым способом изобретения реакцию первой полимеризации олефинов, которую проводят в присутствии системы катализатора Циглера-Натта, прерывают (стадия а)).

Данную стадию прерывания а) предпочтительно осуществляют в результате проведения стадий:

а1) приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор; и
а2) дезактивации системы катализатора Циглера-Натта, предпочтительно необратимым образом.

Предпочтительно стадию а2) дезактивации системы катализатора Циглера-Натта проводят в результате подачи в реактор агента, дезактивирующего систему катализатора Циглера-Натта, предпочтительно необратимо дезактивирующего агента.

Для целей настоящего изобретения может быть использован любой дезактивирующий агент, содержащий вещества или смеси веществ, которые способны вступать в реакцию, по меньшей мере, с одним из компонентов системы катализатора Циглера-Натта таким образом, чтобы сделать систему катализатора Циглера-Натта неактивной, предпочтительно необратимо неактивной.

Предпочтение отдается дезактивирующим агентам, необратимо дезактивирующим систему катализатора Циглера-Натта, то есть, агентам, необратимо дезактивирующим способность катализатора обеспечивать полимеризацию мономера (мономеров), то есть, так чтобы нельзя было бы наблюдать какой-либо повторной активации системы катализатора Циглера-Натта даже в случае удаления дезактивирующего агента или подачи активирующего агента (сокатализатора).

Предпочтительно дезактивирующий агент выбирают из группы, включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него: CO, CO₂, кислород, вода, 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, соединения трехвалентного азота, пиридины, пирролы, карбонилсульфиды, меркаптаны, антистатики (такие как, например, Costelan AS100, доступный в компании Costenoble, Германия).

Предпочтительно агент, дезактивирующий систему катализатора Циглера-Натта, выбирают из группы, включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него: кислород, вода, спирты, гликоли, фенолы, монооксид углерода, диоксид углерода, простые эфиры, карбонильные соединения, алкины, соединения трехвалентного азота.

Реакцию первой полимеризации олефинов предпочтительно прерывают в результате подачи спирта, как это более подробно описывается в последующем изложении, или CO, CO₂, обедненного воздуха, то есть, воздуха, который характеризуется пониженной долей кислорода в нем.

Предпочтительно в предпочтительном варианте осуществления, в соответствии с которым реактором является газофазный реактор, в частности, газофазный реактор с псевдооживленным слоем, дезактивирующий агент системы катализатора Циглера-Натта является летучим в условиях проведения полимеризации.

Для целей настоящего изобретения летучий дезактивирующий агент представляет собой вещество или смесь веществ, характеризующиеся давлением паров, большим чем 1000 Па в условиях в системе газа рецикла газофазного реактора. Давление паров

предпочтительно является достаточно высоким для обеспечения полной дезактивации катализатора, присутствующего в системе газа рецикла. Предпочтение отдается давлению паров, большему чем 1500 Па, предпочтительно большему чем 2000 Па, при 20°C. Предпочтение также отдается летучему дезактивирующему агенту, имеющему

5 температуру кипения, меньшую, чем температура в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем в условиях проведения полимеризации, для того чтобы он полностью испарялся в реакторе.

В особенности подходящие летучие дезактивирующие агенты представляют собой, например, низкомолекулярные спирты и их простые эфиры, низкомолекулярные

10 сложные эфиры и амины, характеризующиеся достаточным давлением паров для обеспечения возможности их присутствия в газообразной форме в достаточном количестве в обычных условиях проведения полимеризации, а предпочтительно также в условиях в системе газа рецикла. Предпочтение отдается C₁-C₄ спиртам - метанолу (температура кипения: 65°C, 128 гПа), этанолу (78°C, 60 гПа), 1-пропанолу (97,4°C,

15 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), при этом значения, приведенные в скобках, представляют собой температуру кипения и давление паров, соответственно, при 20°C. Предпочтение также отдается C₂-C₆ простым эфирам. Особенное предпочтение отдается 2-пропанолу.

В дополнение к дезактивирующему агенту возможным является использование дополнительных вспомогательных веществ, таких как антистатика, акцепторы и тому подобное. Для улучшения возможности дозирования дезактивирующего агента последний может содержать инертные растворители, например, насыщенные

20 углеводороды, такие как гексан.

Количество используемого дезактивирующего агента зависит от размера и геометрии реактора. Можно, например, начать с небольшого количества и увеличивать его вплоть до прохождения полной дезактивации.

Кроме того, предпочтение отдается дезактивирующему агенту, обладающему

25 антистатическим действием.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом его осуществления дезактивирующий агент дозируют в избытке.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления стадию а) прерывания реакции первой полимеризации олефинов в реакторе осуществляют в результате проведения стадий:

- 35 а1) приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор; и
а2) увеличения температуры реактора.

Предпочтительно температуру реактора увеличивают приблизительно на 10-20°C в сопоставлении с температурой, при которой проводят реакцию первой полимеризации олефинов. В порядке иллюстративного примера в случае проведения реакции первой

40 полимеризации олефинов при приблизительно 70°C-110°C для дезактивации системы катализатора Циглера-Натта после приостановки подачи системы первого катализатора в реактор температуру реактора предпочтительно устанавливают равной приблизительно 80°C-120°C, более предпочтительно приблизительно 90°C-115°C и в

45 любом случае температуре, большей, чем температура реактора первой полимеризации олефинов.

Для дезактивации системы катализатора Циглера-Натта также могут быть объединены использование дезактивирующего агента и увеличение или уменьшение температуры в зависимости от природы систем смешанных катализаторов, что позволит

выгодным образом уменьшить, с одной стороны, количество дезактивирующего агента, а с другой стороны, величину увеличения или уменьшения температуры.

5 Определенные выше стадии а) прерывания реакции первой полимеризации олефинов, стадию б) проведения реакции второй полимеризации и стадию с) проведения реакции третьей полимеризации предпочтительно проводят непрерывным образом, то есть, без
какой-либо промежуточной стадии между ними, в частности, без какой-либо стадии
опорожнения реактора или при обращении, например, к предпочтительному варианту
осуществления, предусматривающему реактор с псевдооживленным слоем, уменьшения
10 высоты слоя. Другими словами, в случае реактора в виде реактора с псевдооживленным
слоем стадия б) может быть проведена после стадии а), а стадия с) может быть проведена
после стадии б) при одновременном сохранении слоя частиц, присутствующего в
реакторе.

В соответствии с одним альтернативным вариантом осуществления после стадии а)
и перед стадией б) массу слоя частиц предпочтительно уменьшают. Данным образом
15 может быть выгодно уменьшено количество дезактивирующего агента, необходимое
для дезактивации системы катализатора Циглера-Натта.

В случае использования агента, дезактивирующего систему катализатора Циглера-
Натта, способ предпочтительно дополнительно включает стадию нейтрализации
избытка дезактивирующего агента.

20 Предпочтительно стадию нейтрализации избытка дезактивирующего агента проводят
при использовании акцептора.

Предпочтительно стадию нейтрализации избытка дезактивирующего агента проводят
в результате подачи в реактор нейтрализующего агента, предпочтительно
металлоорганического соединения, более предпочтительно металлоорганического
25 соединения металла из групп 1, 2 или 3, более предпочтительно металлоорганического
алкила, более предпочтительно алюминийорганического соединения.

Предпочтительно металлоорганическое соединение выбирают из группы,
включающей нижеследующее, предпочтительно состоящей из него: литийалкилы,
магний- или цинкалкилы, магнийалкилгалогениды, алюминийалкилы, кремнийалкилы,
30 кремнийалкоксиды и кремнийалкилгалогениды. Более предпочтительно
металлоорганические соединения представляют собой алюминийалкилы и
магнийалкилы. Еще более предпочтительно металлоорганические соединения
представляют собой алюминийалкилы, предпочтительно производные
триалкилалюминия. Предпочтительно алюминийалкилы представляют собой, например,
35 триметилалюминий (ТМАЛ), триэтилалюминий (ТЭАЛ), трибутилалюминий (ТИБАЛ)
и три-н-гексилалюминий (ТНГАЛ) и тому подобное.

Предпочтительно стадию нейтрализации избытка дезактивирующего агента проводят
тем же самым соединением, что и использовавшееся в качестве агента, активирующего
первый каталитический компонент системы смешанного катализатора, который
40 предпочтительно представляет собой металлоорганическое соединение, предпочтительно
алюминийорганическое соединение.

Реакцию дополнительной полимеризации олефинов проводят при первоначальной
активности каталитического компонента (А), превышающей первоначальную
активность каталитического компонента (В), то есть, в течение предварительно
45 определенного периода времени.

Данный предварительно определенный период времени предпочтительно зависит
от различия молекулярных масс, достижимого при использовании каталитических
компонентов системы смешанного катализатора. Предварительно определенный период

времени предпочтительно составляет период времени, при котором достигается предварительно определенная средняя молекулярная масса, предпочтительно равная приблизительно 80000. Сразу после достижения предварительно определенной молекулярной массы относительную активность двух каталитических компонентов (А) и (В) можно свободно регулировать в зависимости от типа целевого полиолефина. Другими словами, сразу после достижения предварительно определенной средней молекулярной массы реакция дополнительной полимеризации олефинов может быть продолжена, а относительную активность между двумя каталитическими компонентами (А) и (В) системы смешанного катализатора можно регулировать другим образом в сопоставлении с тем, что имеет место в первоначальных условиях, предпочтительно в целях обеспечения достижения максимальной активности обоих каталитических компонентов или любого желательного соотношения между их активностями, что обеспечит получение желательного целевого продукта.

Относительную активность между двумя каталитическими компонентами системы смешанного катализатора можно регулировать в результате изменения условий, оказывающих воздействие на активность, по меньшей мере, одного из каталитических компонентов системы смешанного катализатора, таких как, например, физические условия (например, температура, давление) или химические условия.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления реакцию второй полимеризации олефинов первоначально проводят в присутствии агента, обратимо дезактивирующего каталитический компонент (В) системы смешанного катализатора.

Предпочтительно агент, обратимо дезактивирующий каталитический компонент (В) системы смешанного катализатора, производят по реакции между агентом, дезактивирующим систему катализатора Циглера-Натта, и нейтрализующим агентом.

В соответствии с одним альтернативным вариантом осуществления реакцию второй полимеризации олефинов первоначально проводят в присутствии агента, активирующего каталитический компонент (А) системы смешанного катализатора.

Существует несколько способов проведения стадии b), которые соответствуют умению специалистов в соответствующей области техники. В принципе цели изобретения может позволить добиться любой способ, приводящий к первоначальной преобладающей активности каталитического компонента (А) системы смешанного катализатора (то есть, активности, превышающей активность второго каталитического компонента (В)). Каталитический компонент (А) является относительно более активным в сопоставлении с каталитическим компонентом (В) системы смешанного катализатора, например, благодаря введению в реактор агента, активирующего каталитический компонент (А), но по существу не оказывающего воздействия на активность каталитического компонента (В), благодаря введению в реактор агента, дезактивирующего каталитический компонент (В) или благодаря первоначальному установлению любых условий проведения полимеризации, благоприятствующих первоначальной преобладающей активности каталитического компонента (А).

В случае проведения реакций полимеризации в газовой фазе способ предпочтительно дополнительно будет включать стадию регулирования состава газа после проведения стадии a2), предпочтительно перед проведением стадии b) и необязательно еще раз перед проведением стадии с).

Предпочтительно способ дополнительно включает стадию уменьшения высоты слоя после реакции первой полимеризации.

Данным образом в выгодном случае возможными являются либо сведение к

минимуму количества дезактивирующего агента, либо дополнительное уменьшение времени перехода между реакциями первой и второй полимеризации олефинов.

Предпочтительно после стадии b) проведения реакции второй полимеризации олефинов и перед стадией c) проведения реакции третьей полимеризации олефинов температуру устанавливают в диапазоне от 100 до 125°C, более предпочтительно от 110 до 120°C.

Предпочтительно перед проведением стадии c) температуру реактора выдерживают по существу на том же самом значении, что и на стадии b), предпочтительно увеличивают приблизительно на 5-15°C, предпочтительно на 8-12°C, в сопоставлении с температурой, при которой проводят реакцию второй полимеризации олефинов. В порядке иллюстративного примера в случае проведения реакции второй полимеризации олефинов при приблизительно 100°C для дезактивации системы смешанного катализатора после приостановки подачи системы смешанного катализатора в реактор температуру реактора предпочтительно выставляют на температуру, большую чем 100°C, предпочтительно на приблизительно 105°C, более предпочтительно на приблизительно 110°C.

Предпочтительно после стадии b) проведения реакции второй полимеризации олефинов и перед стадией c) проведения реакции третьей полимеризации олефинов необязательно в комбинации с вышеупомянутым предпочтительным регулированием температуры регулируют состав газа, предпочтительно уменьшая концентрацию сомономера и водорода.

Предпочтительно способ дополнительно включает стадию уменьшения высоты слоя после реакции второй полимеризации.

Данным образом в выгодном случае возможным является дополнительное уменьшение времени перехода между реакциями второй и третьей полимеризации олефинов.

Также можно предусмотреть и переход от системы катализатора Phillips к системе смешанного катализатора, предпочтительно выбираемой из числа любых вышеупомянутых предпочтительных систем смешанных катализаторов. Данный переход может быть проведен либо индивидуально, либо последовательно после стадии c) способа изобретения, что, таким образом, делает возможной четвертую полимеризацию олефинов. В обоих случаях соответствующую полимеризацию олефинов удобно проводить в присутствии смешанного катализатора и антистатика, предпочтительно выбираемого из числа вышеупомянутых антистатиков, при концентрации, большей, чем концентрация антистатика, используемая во время полимеризации, проведенной в присутствии системы катализатора Phillips. В соответствии с этим, способ перехода от системы катализатора Phillips к системе смешанного катализатора предпочтительно включает стадию увеличения концентрации антистатика. Предпочтительно необязательную четвертую полимеризацию олефинов проводят в присутствии четвертой предварительно определенной концентрации антистатика, при этом упомянутая четвертая предварительно определенная концентрация находится в диапазоне от 5 до 15 ч./млн., более предпочтительно от 8 до 12 ч./млн., в любом случае является большей, чем упомянутая третья предварительно определенная концентрация.

Настоящее изобретение проиллюстрировано ниже при помощи примеров без его ограничения ими.

ПРИМЕРЫ

Примеры иллюстрируют один предпочтительный вариант осуществления изобретения, относящийся к получению полимера в газофазном реакторе с

псевдооживленным слоем непрерывного действия. В данном случае описывается переход от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips через промежуточное использование системы смешанного катализатора, содержащей компонент неметаллоценового катализатора на основе переходного металла, стоящего в периодической таблице в конце ряда, и металлоценовый компонент. Говоря более конкретно, реакцию первой полимеризации этилена в качестве мономера совместно с гексеном в качестве сомономера проводили в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем, характеризующемся производительностью 55 кг/час. После этого в том же самом реакторе проводили реакцию второй полимеризации этилена в качестве мономера совместно с гексеном в качестве сомономера. Затем в том же самом реакторе проводили реакцию третьей полимеризации этилена в качестве мономера совместно с гексеном в качестве сомономера. Реакцию первой полимеризации проводили при использовании следующей далее системы катализатора Циглера-Натта, реакцию второй полимеризации проводили при использовании следующей далее системы смешанного катализатора, реакцию третьей полимеризации проводили при использовании следующей далее системы катализатора Phillips.

Пример 1 (система катализатора Циглера-Натта)

В качестве системы первого катализатора использовали систему катализатора Циглера-Натта, содержащую *Avant Z218-1*, коммерчески доступный в компании LyondellBasell, в качестве каталитического компонента и триизобутилалюминий в качестве активирующего агента (ТИБАЛ, раствор в гексане с концентрацией 10% (масс.)).

Пример 2 (система смешанного катализатора)

В качестве системы смешанного катализатора использовали систему смешанного катализатора на основе железо-бисиминового комплекса в качестве неметаллоценового компонента и на основе гафноцена в качестве металлоценового компонента, как это описывается в последующем изложении.

В качестве предварительной обработки носителя Sylopol 2326®, подвергнутый распылительному высушиванию силикагель от компании Grace, подвергали прокаливанию при 600°C в течение 6 часов.

2,6-бис[1-(2-хлор-4,6-диметилфенилимино)этил]пиридин получали так, как это описывалось в примере 2 из публикации WO 98/27124, и использовали для синтеза дихлорида 2,6-диацетилпиридинбис(2-дихлор-4,6-диметилфениланил)железа при использовании хлорида железа (II) так, как это описывалось в примере 8 из публикации WO 98/27124.

Дихлорид бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния [M = 491,84 г/моль] приобретали в компании Crompton, Бергкамен.

Смесь 6,77 г (11,98 ммоль) дихлорида 2,6-диацетилпиридинбис(2-хлор-4,6-диметилфениланил)железа, полученного так, как это описывалось выше, и

82,67 г (127,3 ммоль) дихлорида бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния и 5,31 л MAO (4,75 моль/л в толуоле, 25,2 моль, коммерчески доступен в компании Albemarle) перемешивали при температуре окружающей среды в течение 60 мин, а после этого при перемешивании добавляли к 2400 г носителя, подвергнутого предварительной обработке так, как это описывалось для а), при 0°C. В дополнение к этому, через линию питания добавляли 5,5 л толуола. Раствор дополнительно перемешивали при 20°C в течение еще 2 часов (соотношение ($\Sigma\text{Fe} + \text{Hf}$):Al=1:140).

После фильтрования следовала стадия промывания при использовании 4,5 л гептана. Фильтрование проводили при давлении азота 3 бар в качестве максимального значения. Продукт получали в течение 30 минут в потоке азота. Стадию основного высушивания

проводили при 35°C в вакууме при использовании азота в качестве газообразного носителя. Вакуум выдерживали при приблизительно 100 мбар при пониженном перемешивании (5-10 об./мин). В заключение, свободнотекучий порошок просеивали (сито: 240 мкм).

5 Получали 5,1 кг катализатора.

Пример 3 (система катализатора Phillips)

В качестве системы катализатора Phillips использовали *Avant C220*, содержащий систему хромсодержащего катализатора, коммерчески доступный в компании Lyondell-Basell, в качестве каталитического компонента и тригексилалюминий в качестве активизирующего агента (ТГА, раствор в гексане с концентрацией 2% (масс.)).

Пример 4 (реакция первой полимеризации при использовании системы катализатора Циглера-Натта)

Сырьевые потоки этилена, водорода, пропана и бутена вводили в линию газа рецикла. Использовали систему катализатора из примера 1.

15 Каталитический компонент Циглера-Натта вводили в реактор через емкость предварительного введения в контакт. В емкость также непрерывно подавали жидкий пропан и ТИБАЛ. Расходы этилена, водорода и бутена контролировали для выдерживания целевых значений состава газа. Концентрации всех газов измеряли при использовании газового хроматографа, работающего в режиме реального времени.

20 Расход при подаче катализатора регулировали для выдерживания производительности. Расход газа на единицу сечения потока выдерживали равным 0,45 м/сек для сохранения в реакторе псевдооживленного состояния. Реактор функционировал при давлении 25 бар и при температуре на выходе из реактора 80°C. Массу слоя выдерживали по существу постоянной в результате непрерывного удаления продукта из реактора. Продукт выгружали в емкость для выгрузки, а газы отправляли на рецикл обратно в реактор через линию газа рецикла. Продукт продували азотом для удаления углеводородов и подвергали обработке увлажненным азотом для дезактивации остатка катализатора.

30 Данным образом получали полимер, характеризующийся значением СТР (190°C/5 кг) 2 и плотностью 0,945 г/см³.

Условия, устанавливаемые в стационарном состоянии, продемонстрированы в таблице 1.

С ₂ Н ₄	10	% (моль.)
Н ₂	6	% (моль.)
Пропан	83	% (моль.)
Бутен	1	% (моль.)
ТИБАЛ	363	ч./млн.
Atmer163	50	ч./млн.
40 Масса слоя	140	кг
Температура реактора	80	°C
Давление реактора	25	бар
Производительность	55	кг/час
45 Продуктивность	5500	г/г
СТР (190°C/5 кг)	2	г/10 мин
Плотность	0,945	г/см ³
Насыпная плотность	440	кг/м ³

Пример 5 (переход от реакции первой полимеризации к реакции второй

полимеризации)

Реакцию первой полимеризации, проводимую в соответствии с примером 4, прекращали в результате приостановки подачи системы первого катализатора, то есть, как *Avant Z218-1*, так и ТИБАЛ, и в результате подачи в качестве агента, дезактивирующего систему первого катализатора, изопропанола. Для уменьшения количества используемого изопропанола перед подачей последнего уровень слоя уменьшали до массы 100 кг. После этого в реактор в течение периода времени в 2 часа подавали 40 г изопропанола. Непосредственно после начала подачи изопропанола продуктивность уменьшалась.

После этого условия в реакторе выставляли на целевые значения, продемонстрированные в таблице 2.

Таблица 2	
Температура	100°C
Давление	25 бар

Количество этилена выставляли на 45% (моль.), водорода - на 0,06% (моль.), а гексена - на 0,5% (моль.). Подачу ТИБАЛ начинали при 5 г/час, проводя подачу непосредственно в слой. По истечении 2 часов при расходе 8 г/час начинали подавать систему смешанного катализатора из примера 2. Систему смешанного катализатора подавали также непосредственно в слой при использовании газообразного пропана в качестве носителя. Подачу ТИБАЛ уменьшали до 1 г/час. Подачу смешанного катализатора медленно увеличивали при 2 г/час вплоть до достижения расхода при подаче 16 г/час. По истечении 2 часов реакция полимеризации могла быть обнаружена. Производительность медленно увеличивалась. Образцы отбирали из реактора каждые 3 часа. Индекс расплава полимера быстро увеличивался вплоть до значения СТР (190°C/2,16 кг) 150 г/10 мин, что указывало на активность на данной стадии только компонента железосодержащего катализатора. По истечении приблизительно 6 часов полимеризации индекс расплава начинал уменьшаться. Кроме того, для сохранения целевой концентрации монотонно увеличивали подачу гексена в установку. Это означает то, что теперь свою активность увеличивает гафниевый компонент системы смешанного катализатора. Для достижения целевого продукта регулировали концентрации водорода и гексена. По истечении 36 часов после начала подачи смешанного катализатора продукт становился целевым. Условия, устанавливаемые в стационарном состоянии, продемонстрированы в таблице 3, при этом остаток газа представляет собой азот.

Таблица 3	
Температура	100°C
Давление	25 бар
Этилен	45% (моль.)
Водород	0,06% (моль.)
Пропан	30% (моль.)
Гексан	2% (моль.)
Бутен	0,05% (моль.)
Гексен	0,30% (моль.)
Atmer163	12 ч./млн.
Costelan AS100	12 ч./млн.
Масса слоя	140 кг
Производительность	48 кг/час
Продуктивность	3000 г/г
ТИБАЛ	21 ч./млн.
СТР (190°C/5 кг)	8 г/10 мин
Плотность	0,952

Пример 6 (переход от реакции второй полимеризации к реакции третьей полимеризации)

Концентрацию водорода увеличивали до 0,1% (моль.). Подачу Atmer163 и ТИБАЛ прекращали. После этого прекращали подачу смешанного катализатора. Реактор продолжал выгружать полимер, сохраняя массу слоя в реакторе. По истечении 6 часов условия в реакторе регулировали, доводя до целевых значений, продемонстрированных в таблице 4.

Температура	112°C
Давление	25 бар
Этилен	54% (моль.)
Азот	43% (моль.)
Гексан	2,5% (моль.)
Водород	0% (моль.)
Гексен	0,25% (моль.)

При 1 г/час начинали подачу тригексилалюминия (ТГА), проводя подачу непосредственно в слой. По истечении 2 часов при расходе 7 г/час начинали подачу системы катализатора Phillips. Систему катализатора Phillips также подавали непосредственно в слой при использовании сжатого азота в качестве носителя. По истечении 2 часов реакция третьей полимеризации могла быть обнаружена. Подачу Atmer163 в линию между реактором и циклоном начинали при расходе 0,7 ч./млн. Подачу ТГА медленно уменьшали до 0,5 г/час. Производительность постепенно увеличивалась. Образцы отбирали из реактора каждые 3 часа. По истечении приблизительно 12 часов полимеризации индекс расплава начинал приближаться к своему целевому значению: СТР (190°C/21,6 кг)=13. Условия, устанавливаемые в стационарном состоянии, продемонстрированы в таблице 5.

Температура	112°C
Давление	25 бар
Этилен	54% (моль.)
Азот	43% (моль.)
Гексан	2,5% (моль.)
Водород	0% (моль.)
Гексен	0,27% (моль.)
Atmer163	0,7 ч./млн.
Costelan AS100	5 ч./млн.
Масса слоя	140 кг
Производительность	50 кг/час
Продуктивность	7000 г/г
Концентрация ТГА	10 ч./млн.
СТР (190°C/21,6 кг)	13 г/10 мин
Плотность	0,937

В настоящем описании изобретения и следующей далее формуле изобретения делали ссылку на следующие далее методы измерения.

Плотностью является плотность полимера в соответствии со стандартом DIN EN ISO 1183-1:2004, method A (погружение).

Скорость течения расплава СТР (190/2,16) определяли в соответствии с документом DIN EN ISO 1133:2005, condition D при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг.

Скорость течения расплава СТР (190/5) определяли в соответствии с документом

DIN EN ISO 1133:2005, condition T при температуре 190°C под нагрузкой 5 кг.

Скорость течения расплава СТР (190/21,6) определяли в соответствии с документом DIN EN ISO 1133:2005, condition G при температуре 190°C под нагрузкой 21,6 кг.

M_w представляет собой средневесовую молярную массу (средневесовую молекулярную массу), а M_n представляет собой среднечисленную молярную массу (среднечисленную молекулярную массу). Определение молярной массы M_n , M_w проводили по методу высокотемпературной гелипроникающей хроматографии при использовании метода, описывавшегося в документе DIN 55672-1:1995-02 issue Februar 1995. Отступления, соответствующие упомянутому стандарту DIN, представляют собой нижеследующее: растворитель 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), температура аппарата и растворов 135°C, а в качестве концентрационного детектора инфракрасный детектор PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4, пригодный для использования совместно с ТХБ. Использовали устройство WATERS Alliance 2000, снабженное следующими предварительной колонкой SHODEX UT-G и разделительными колонками SHODEX UT 806 M (3x) и SHODEX UT 807, соединенными последовательно. Растворитель перегоняли под вакуумом в потоке азота и стабилизировали при использовании 0,025% (масс.) 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола. Используемая скорость течения составляла 1 мл/мин, вводимый объем составлял 500 мкл, а концентрация полимера находилась в диапазоне 0,01% < конц. < 0,05% (масс./масс.). Калибровку по молекулярной массе проводили при использовании монодисперсных стандартов полистирола (ПС) от компании Polymer Laboratories (в настоящее время Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) в диапазоне от 580 г/моль вплоть до 11600000 г/моль и в дополнение к этому гексадекана. После этого калибровочную кривую адаптировали к полиэтилену (ПЭ) при использовании способа универсальной калибровки (Benoit H., Rempp P. and Grubisic Z., & in J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753 (1967)). Параметры Марка-Хувинка, используемые для этого, представляли собой в случае ПС: $k_{ПС} = 0,000121$ дл/г, $\alpha_{ПС} = 0,706$, а в случае ПЭ $k_{ПЭ} = 0,000406$ дл/г, $\alpha_{ПЭ} = 0,725$, что действительно в ТХБ при 135°C. Регистрацию данных, калибровку и вычисления проводили при использовании устройств NTGPC_Control_V6.02.03 и NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim), соответственно.

Формула изобретения

1. Способ перехода от системы катализатора Циглера-Натта к системе катализатора Phillips для полимеризации олефинов в одном реакторе, где способ включает стадии:

а) прерывания реакции первой полимеризации олефинов, проводимой в присутствии системы катализатора Циглера-Натта в результате приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор и дезактивации системы катализатора Циглера-Натта, или приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор и увеличения температуры реактора, или приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор и совместное использование дезактивирующего агента и увеличение или уменьшение температуры;

б) подачи дополнительной системы катализатора, содержащей каталитические компоненты (А) и (В), приводящие к получению, соответственно, первой и второй полиолефиновых фракций, где значение M_w первой полиолефиновой фракции является меньше, чем значение M_w второй полиолефиновой фракции, проведения реакции второй полимеризации олефинов в присутствии дополнительной системы катализатора, где первоначальная активность каталитического компонента (А) превышает

первоначальную активность каталитического компонента (В), приостановки подачи дополнительной системы катализатора в реактор;

с) подачи системы катализатора Phillips и проведения реакции третьей полимеризации олефинов, в присутствии системы катализатора Phillips.

5 2. Способ по п.1, где реакцию первой полимеризации олефинов проводят в присутствии первой предварительно определенной концентрации, по меньшей мере, одного вспомогательного агента, вторую полимеризацию олефинов проводят в присутствии второй предварительно определенной концентрации вспомогательного агента, при этом упомянутая вторая предварительно определенная концентрация
10 находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая первая предварительно определенная концентрация, а реакцию третьей полимеризации олефинов проводят в присутствии третьей предварительно определенной концентрации вспомогательного агента, при этом упомянутая третья предварительно определенная концентрация находится в диапазоне от 0 до значения, меньшего, чем упомянутая
15 вторая предварительно определенная концентрация.

3. Способ по п.1, где стадию а) осуществляют в результате проведения стадий:

а1) приостановки подачи системы катализатора Циглера-Натта в реактор; и

а2) дезактивации системы катализатора Циглера-Натта.

4. Способ по п.3, где стадию а2) проводят в результате подачи в реактор агента,
20 дезактивирующего систему катализатора Циглера-Натта.

5. Способ по п.4, где система катализатора Циглера-Натта содержит каталитический компонент и агент, активирующий каталитический компонент, при этом агент, активирующий каталитический компонент Циглера-Натта, содержит
металлоорганическое соединение металла из групп 1, 2 или 3.

25 6. Способ по любому одному из пп.1-5, где каталитический компонент (А) дополнительной системы катализатора содержит переходный металл, стоящий в периодической таблице в конце ряда, и каталитический компонент (В) дополнительной системы катализатора представляет собой металлоцен.

7. Способ по п.4 или 5, где упомянутый агент, дезактивирующий систему первого
30 катализатора, выбирают из группы, включающей: кислород, воду, спирты, гликоли, фенолы, монооксид углерода, диоксид углерода, простые эфиры, карбонильные соединения, алкины, соединения трехвалентного азота.

8. Способ по п.4 или 5, где упомянутый агент, дезактивирующий систему катализатора Циглера-Натта, дозируют в избытке, при этом способ дополнительно включает стадию
35 нейтрализации избытка агента, дезактивирующего систему катализатора Циглера-Натта, путем подачи в реактор нейтрализующего агента.

9. Способ по п.8, где в случае зависимости от п.5 нейтрализующий агент представляет собой то же самое соединение, что и использовавшееся в качестве агента, активирующего систему катализатора Циглера-Натта.

40 10. Способ по п.8, где реакцию второй полимеризации олефинов первоначально проводят в присутствии агента, обратимо дезактивирующего каталитический компонент (В) дополнительной системы катализатора.

11. Способ по п.10, где агент, обратимо дезактивирующий каталитический компонент (В) дополнительной системы катализатора, производят по реакции между агентом,
45 дезактивирующим систему катализатора Циглера-Натта, и нейтрализующим агентом.

12. Способ по любому одному из пп.1-5, где реактором является газофазный реактор.