

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490202** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.04.03

(51) Int. Cl. *C07C 2/34* (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.08.10

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВ**

(31) **63/231,734**

(32) **2021.08.11**

(33) **US**

(86) **PCT/EP2022/072445**

(87) **WO 2023/017081 2023.02.16**

(71) Заявитель:

**САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Фридерикс Николас Хендрика, Готье
Уильям, Хейзин Полетт (IN)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения полиальфаолефинов с применением каталитической композиции, содержащей продукт реакции металлоорганического комплекса и сокатализатора, где указанный металлоорганический комплекс представлен общей формулой: LMX_n , где: (i) "L" представляет собой органический лиганд; (ii) "M" представляет собой переходный металл, имеющий валентность "p", где металл "M" выбран из Ti, Zr и Hf; (iii) "X" представляет собой анионный лиганд для металла "M", и при этом "X" выбран из группы, состоящей из галогенов, алкилов, арилалкилов, алкоксидов, амидов и их комбинаций; (iv) "n" представляет собой количество групп "X" и равно p-2.

A1

202490202

202490202

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Синтез катализаторов и лигандов, раскрытых в настоящей заявке, можно
5 найти в следующих публикациях, включенных в настоящую заявку посредством
ссылки: металлоцены с бифениленовым мостиком описаны в: WO2015132346,
WO2016188999, WO2017118617, WO2021048030 и WO2020043815; металлоцены с
фениленовым мостиком описаны в: WO2019145371; металлоцены с диметилсилильным
мостиком описаны в: WO2018185173, WO2018185170 и WO2018185176. Другие
10 лиганды описаны в: WO2021213836 и EP2970348.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0002] Изобретение относится к способу получения полиальфаолефинов (ПАО)
с применением каталитических композиций на основе металлоорганических
соединений.

15

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Поли- α -олефины (ПАО; полиальфаолефины) включают класс
углеводородов, получаемых каталитической олигомеризацией линейных альфа-
олефинов (ЛАО). Полиальфаолефины (ПАО) обладают рядом благоприятных свойств,
таких как подходящие свойства текучести при низких температурах, относительно
20 высокая термическая и окислительная стабильность, что делает их пригодными для
применения в смазочном масле. Однако полиальфаолефины часто обладают
недостатком, заключающимся в ограниченной окислительной стабильности,
ограниченной способности к биоразложению и ограниченной смешиваемости
присадок, что препятствует их применению в высокоэффективных трансмиссионных
25 маслах и быстро биоразлагаемых маслах. Одна из возможных причин такого
ограничения заключается в том, что структурно полиальфаолефины часто включают
третичный атом водорода, который подвержен окислению. Следовательно, было бы
желательным свести к минимуму присутствие третичного атома водорода, чтобы
улучшить стойкость полиальфаолефинов к окислению.

30

[0004] С целью улучшения свойств полиальфаолефинов для синтеза
полиальфаолефинов использовали несколько каталитических систем. Например,
полиальфаолефины часто синтезируют с помощью двухстадийной последовательности
реакций из линейных альфа-олефинов с использованием катализатора на основе
трифторида бора в сочетании с протонным катализатором, таким как вода, спирт или

слабая карбоновая кислота. Однако было замечено, что катализаторы на основе трифторида бора вызывают избыточное ветвление скелета во время процесса олигомеризации. Увеличение количества ветвлений скелета напрямую коррелирует с увеличением количества третичных атомов водорода в молекуле, которые подвержены окислению и, следовательно, демонстрирует плохую стабильность при использовании в смазочных материалах. В другом примере полиальфаолефины могут быть получены с использованием обычных катализаторов Фриделя-Крафтса. Полученные таким образом полиальфаолефины имеют избыток короткоцепочечных ветвей, таких как метильные и этильные короткие боковые цепи, даже несмотря на то, что исходные олефины не содержат таких коротких ветвей. Наличие короткоцепочечных ветвей менее желательно для превосходных смазывающих свойств, включая свойства подходящей вязкости и летучести.

[0005] В другом примере сообщалось, что восстановленный оксид хрома на силикагеле используется в качестве катализатора, подходящего для полимеризации C₆-C₂₀ альфа-олефинов. Считается, что восстановленный оксид хрома на силикагелевом катализаторе полимеризует низшие альфа-олефины, такие как 1-бутен или 1-гексен, в большей степени, чем альфа-олефины 1-децен, 1-додецен, или альфа-олефины большего размера. В результате образованные таким образом полимеры, как правило, являются более блочными или более неоднородными и отрицательно влияют на вязкость продукта и низкотемпературные свойства, требуемые в смазочных материалах.

[0006] В еще одном примере также сообщается, что катализаторы типа Циглера-Натта сополимеризуют смешанные альфа-олефиновые мономеры. Однако катализаторы Циглера-Натта, как правило, подходят для синтеза высокомолекулярных полимеров и не обязательно подходят для синтеза относительно низкомолекулярных полиальфаолефинов. Кроме того, согласно всем литературным источникам, катализаторы Циглера-Натта обычно обладают более высокой реакционной способностью по отношению к альфа-олефинам меньшего размера, таким как пропилен, 1-бутен, 1-пентен или 1-гексен, чем к высшим альфа-олефинам, таким как 1-децен, 1-додецен или 1-олефины большего размера, что приводит к накоплению полимеров с более высокой молекулярной массой (Macromolecular Chemistry and Physics, 195, 2805 (1994) или Krentsel et al., Polymers and Copolymers of Higher alpha-Olefins, Munchen: Carl Hanser Verlag, 1997. Стр. 286, фиг. 8.5, иллюстрирующая

зависимость реакционной способности альфа-олефинов от длины цепи для катализаторов Циглера). Эта разница в реакционной способности катализатора приводит к неоднородным химическим структурам для сополимеров, которые не являются статистическими сополимерами и имеют высокую степень блочности. Обе характеристики отрицательно влияют на свойства смазочного материала.

[0007] В прошлом одноцентровые катализаторы использовались для синтеза полиальфаолефинов, описанных в патентной литературе, например, US7129197 и US20070225533A1. Хотя каталитические системы, описанные в указанных патентах, являются многообещающими, свойства полиальфаолефинов могут быть дополнительно улучшены путем модификации характеристик металлоорганического лиганда или разработки нового лиганда для получения одноцентрового катализатора. Кроме того, существует область для дальнейшего улучшения характеристик одноцентрового катализатора с точки зрения включения сомономера в реакцию сополимеризации, где было замечено, что эффективность включения мономера быстро снижается в случае мономеров с более высоким числом атомов углерода (McDaniel, M.P. et al, *Macromolecules* 2010, 43, 8836-8852. Фиг. 4). Как может быть понятно специалисту в данной области техники, катализатор, подходящий для полимеризации с получением полиолефинов, может не подходить для олигомеризации, как это наблюдалось для некоторых катализаторов Циглера-Натта или некоторых одноцентровых катализаторов, которые при использовании склонны давать высокомолекулярные полимеры, а не олигомеры, и, кроме того, могут страдать от низкой производительности из-за низкой реакционной способности высших альфа-олефиновых мономеров.

[0008] Следовательно, существует потребность в разработке способа получения полиальфаолефинов с применением подходящей каталитической системы, которая может обеспечивать полиальфаолефины с высокой окислительной стабильностью, относительно однородными химическими структурами и подходящим индексом вязкости при заметной эффективности.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0009] Соответственно, потребность в разработке способа получения полиальфаолефинов с применением подходящего катализатора удовлетворяется с помощью способа, описанного в настоящем описании. В различных вариантах

осуществления изобретения изобретение относится к способу получения полиальфаолефинов, включающему стадии:

a. обеспечения потока исходных веществ, содержащего один или более альфа-олефиновых мономеров, где альфа-олефиновый мономер содержит от четырех до

5 тридцати (4-30) атомов углерода;

b. приведения указанного потока исходных веществ в контакт с каталитической композицией, содержащей продукт реакции металлоорганического комплекса и сокатализатора, где указанный металлоорганический комплекс представлен общей формулой: LMX_n , где:

10 I. «L» представляет собой органический лиганд;

II. «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «p», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf;

III. «X» представляет собой анионный лиганд для металла «M», и при этом «X» выбран из группы, состоящей из галогенов, алкилов, арилалкилов, алкоксидов, амидов и их комбинаций;

15

IV. «n» представляет собой количество групп «X» и равно p-2;

где указанный органический лиганд выбран из группы, состоящей из:

i. мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную цикlopentadiенильную группу; где указанная мостиковая группа содержит по

20

меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с по меньшей мере одной из указанных гидрокарбильных групп;

ii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную цикlopentadiенильную группу;

25

iii. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во

30

втором положении указанной инденильной группы;

iv. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной цикlopentadiенильной

группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C_3 - C_{20} алкильной группы или C_6 - C_{20} арильной группы;

v. замещенной или незамещенной 1,2-фениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с замещенной или незамещенной 2-инденильной группой;

vi. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп;

vii. мостиковой группы, содержащей замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК (например, кислорода), и с замещенной циклопентаденильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентаденильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента;

viii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК (например, азота или кислорода);

ix. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой группы, связанной с заместителем (A) и с заместителем (B), где заместитель (A) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК (например, азота), а заместитель (B) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК (например, кислорода), дополнительно где элемент 15 группы заместителя (A) ковалентно связан с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода;

x. мостиковой группы, содержащей по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами;

- xi. замещенной или незамещенной 1,8-нафталиновой мостиковой группы, связанной с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами; и
- xii. любой их комбинации.

5 с. олигомеризации указанных одного или более альфа-олефиновых мономеров в присутствии указанной каталитической композиции в условиях, достаточных для получения полиальфаолефинов.

[0010] В другом аспекте настоящего изобретения предложено применение любого из металлоорганических комплексов, приведенных в настоящем описании, в качестве катализатора в способе получения полиальфаолефинов.

[0011] Настоящее изобретение включает в себя без ограничения следующие варианты осуществления:

[0012] Вариант осуществления 1: Способ получения полиальфаолефинов, включающий:

- 15 а. обеспечение потока исходных веществ, содержащего один или более альфа-олефиновых мономеров, где альфа-олефиновый мономер содержит от четырех до тридцати (4-30) атомов углерода;
- б. приведение указанного потока исходных веществ в контакт с каталитической композицией, содержащей продукт реакции
- 20 металлоорганического комплекса и сокатализатора, где указанный металлоорганический комплекс представлен общей формулой:



где:

- I. «L» представляет собой органический лиганд;
- 25 II. «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «p», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf;
- III. «X» представляет собой анионный лиганд для металла «M», и при этом «X» выбран из группы, состоящей из галогенов, алкилов, арилалкилов, алкоксидов, амидов и их комбинаций;
- 30 IV. «n» представляет собой количество групп «X» и равно p-2;

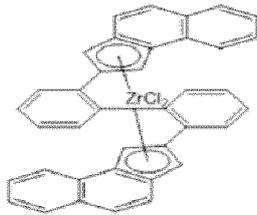
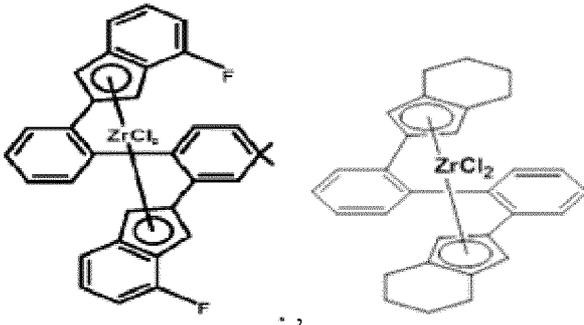
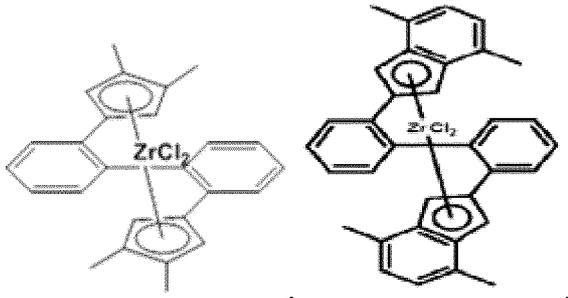
где указанный органический лиганд «L» выбран из группы, состоящей из:

- 5 i. мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу; где указанная мостиковая группа содержит по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с по меньшей мере одной из указанных гидрокарбильных групп;
- 10 ii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу;
- 15 iii. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы;
- 20 iv. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентадиенильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C_3-C_{20} алкильной или C_6-C_{20} арильной группы;
- 25 v. замещенной или незамещенной 1,2-фениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с замещенной или незамещенной 2-инденильной группой;
- 30 vi. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп;
- vii. мостиковой группы, содержащей замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентадиенильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентадиенильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента;

- viii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК;
- 5 ix. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой группы, связанной с заместителем (А) и с заместителем (В), где заместитель (А) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, а заместитель (В) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, дополнительно где элемент 15 группы заместителя (А) ковалентно связан с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода;
- 10 x. мостиковой группы, содержащей по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами;
- 15 xi. замещенной или незамещенной 1,8-нафталиновой мостиковой группы, связанной с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами; и
- xii. любой их комбинации.
- c. олигомеризацию указанных одного или более альфа-олефиновых мономеров в присутствии указанной каталитической композиции в условиях, достаточных для получения полиальфаолефинов.
- 20

[0013] Вариант осуществления 2: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

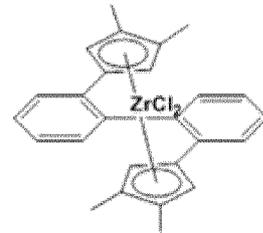
25



5

и любых их комбинаций.

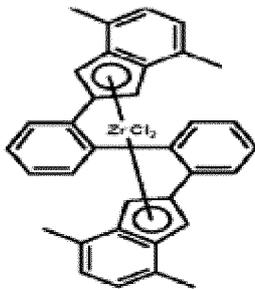
[0014] Вариант осуществления 3: Способ согласно Варианту осуществления 1



или 2, где металлоорганический комплекс представляет собой:

[0015] Вариант осуществления 4: Способ согласно Варианту осуществления 1

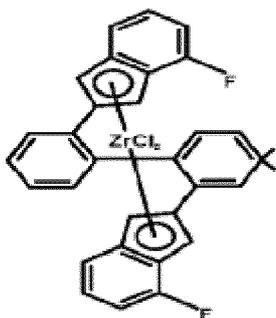
или 2, где металлоорганический комплекс представляет собой:



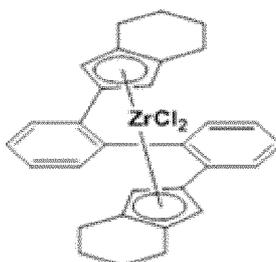
10

[0016] Вариант осуществления 5: Способ согласно Варианту осуществления 1

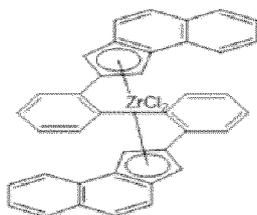
или 2, где металлоорганический комплекс представляет собой:



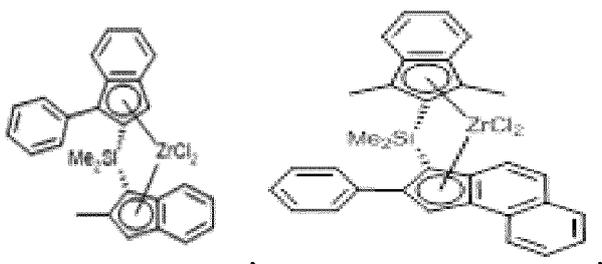
[0017] Вариант осуществления 6: Способ согласно Варианту осуществления 1 или 2, где металлоорганический комплекс представляет собой:

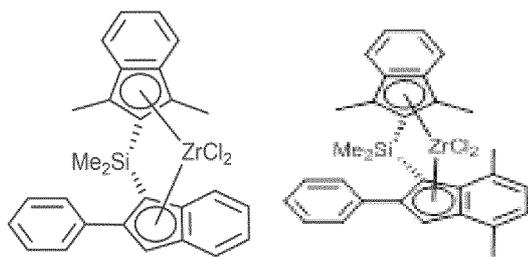


5 [0018] Вариант осуществления 7: Способ согласно Варианту осуществления 1 или 2, где металлоорганический комплекс представляет собой:



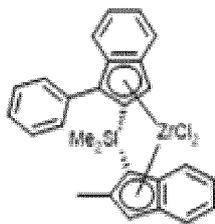
[0019] Вариант осуществления 8: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:





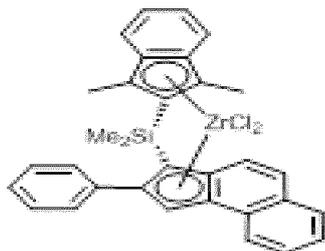
и любых их комбинаций.

[0020] Вариант осуществления 9: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 8, где металлоорганический комплекс представляет собой:



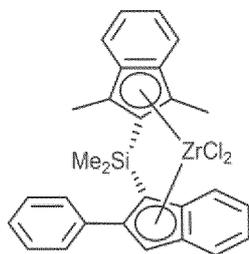
5

[0021] Вариант осуществления 10: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 8, где металлоорганический комплекс представляет собой:



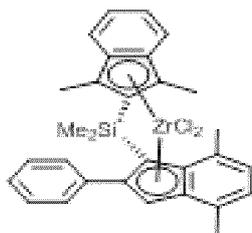
10

[0022] Вариант осуществления 11: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 8, где металлоорганический комплекс представляет собой:

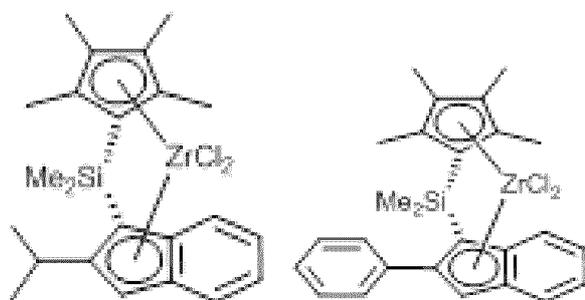


15

[0023] Вариант осуществления 12: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 8, где металлоорганический комплекс представляет собой:

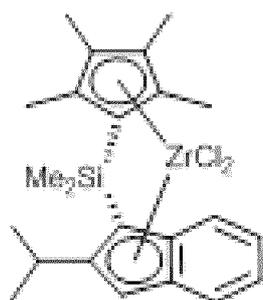


- [0024] Вариант осуществления 13: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной цикlopentаденильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C₃-C₂₀ алкильной или C₆-C₂₀ арильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

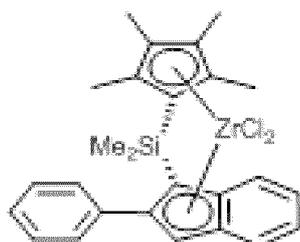


и их комбинаций.

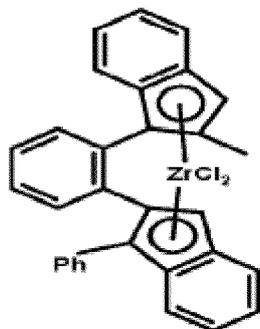
- 10 [0025] Вариант осуществления 14: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 13, где металлоорганический комплекс представляет собой:



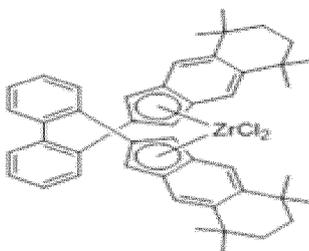
- 15 [0026] Вариант осуществления 15: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 13, где металлоорганический комплекс представляет собой:



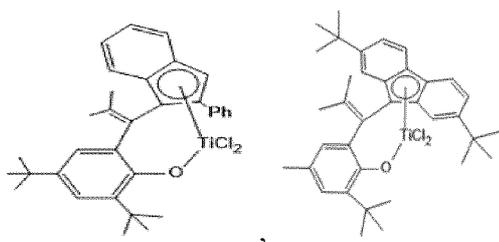
[0027] Вариант осуществления 16: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 1,2-фениленовую мостиковую группу, связанную с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с замещенной или незамещенной 2-инденильной группой; например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



[0028] Вариант осуществления 17: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, связанную с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:

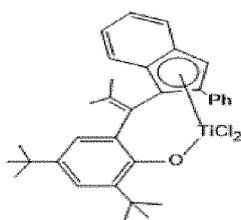


[0029] Вариант осуществления 18: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентадиенильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентадиенильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента; например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



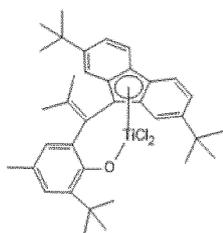
и любых их комбинаций.

[0030] Вариант осуществления 19: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 18, где металлоорганический комплекс представляет собой:

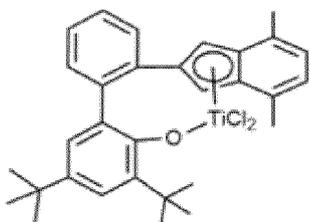


5

[0031] Вариант осуществления 20: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 18, где металлоорганический комплекс представляет собой:

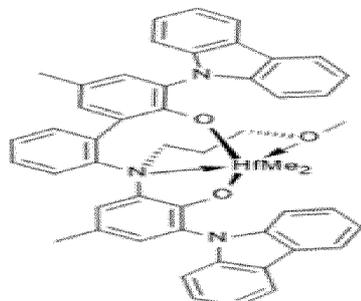


10 **[0032]** Вариант осуществления 21: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, связанную с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, например, где
15 металлоорганический комплекс представляет собой:



[0033] Вариант осуществления 22: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую группу, связанную с заместителем (A) и с заместителем (B), где
20 заместитель (A) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических

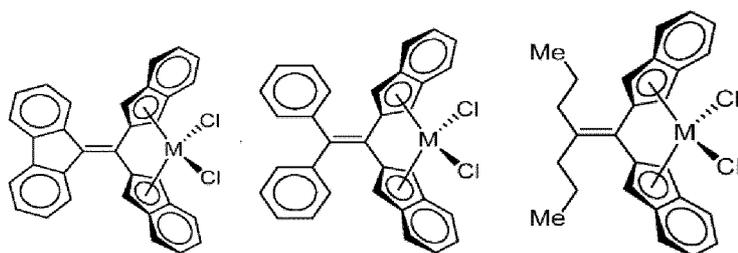
элементов ИЮПАК, а заместитель (В) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, дополнительно где элемент 15 группы заместителя (А) ковалентно связан с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



5

[0034] Вариант осуществления 23: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

10



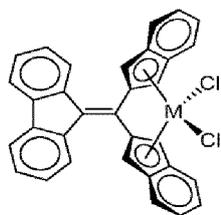
и их комбинаций; где

«M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

[0035]

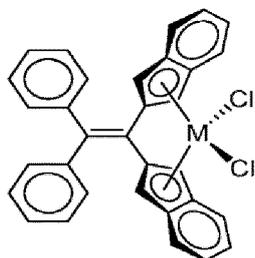
15

[0036] Вариант осуществления 24: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 23, где металлоорганический комплекс представляет собой:



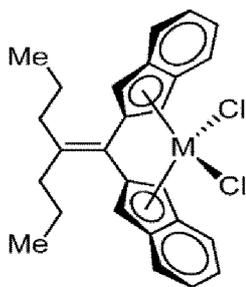
, где «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

[0037] Вариант осуществления 25: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 23, где металлоорганический комплекс представляет собой:



5 , где «М» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «М» выбран из Ti, Zr и Hf.

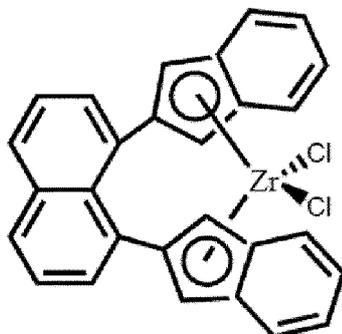
[0038] Вариант осуществления 26: Способ согласно Варианту осуществления 1 или Варианту осуществления 23, где металлоорганический комплекс представляет собой:



10 , где «М» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «М» выбран из Ti, Zr и Hf.

[0039] Вариант осуществления 27: Способ согласно Варианту осуществления 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 1,8-нафталиновую мостиковую группу, связанную с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический

15 комплекс представляет собой:



[0040] Вариант осуществления 28: Способ согласно любому из Вариантов осуществления 1-27, где один или более альфа-олефиновых мономеров, присутствующих в потоке исходных веществ, выбран из группы, состоящей из 1-

бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена, 1-децена, 1-ундецена, 1-додецена, 1-тридецена, 1-тетрадецена, 1-гексадецена, 1-октадецена, 1-эйкозена, 4-метил-1-пентена, 5-метил-1-нонена, 3-метил-1-пентена, 3,5,5-триметил-1-гексена, винилциклогексена и любых их комбинаций.

5 [0041] Вариант осуществления 29: Способ согласно любому из Вариантов осуществления 1-28, где один или более альфа-олефиновых мономеров олигомеризуют при температуре реактора в диапазоне от 25 °С до 150 °С.

[0042] Вариант осуществления 30: Способ согласно любому из Вариантов осуществления 1-29, где один или более альфа-олефиновых мономеров олигомеризуют
10 при давлении в реакторе в диапазоне от атмосферного давления до приблизительно 50 фунтов на кв. дюйм абс. (psia).

[0043] Вариант осуществления 31: Способ согласно любому из Вариантов осуществления 1-30, где полиальфаолефины после их образования могут быть гидрированы в присутствии катализатора гидрирования с образованием частично
15 насыщенных или полностью насыщенных полиальфаолефиновых олигомеров.

[0044] Вариант осуществления 32: Способ согласно любому из Вариантов осуществления 1-31, где сокатализатор выбран из алюминийсодержащего сокатализатора, борсодержащего сокатализатора, цинксодержащего сокатализатора или их комбинации.

20 [0045] Вариант осуществления 33: Применение любого из металлоорганических комплексов, представленных в любом из Вариантов осуществления 1-32, в качестве катализатора в способе получения полиальфаолефинов.

[0046] Другие объекты, признаки и преимущества изобретения станут очевидными из приведенных ниже фигур, подробного описания и примеров. Однако
25 следует понимать, что фигуры, подробное описание и примеры, хотя и указывают на конкретные варианты осуществления изобретения, приведены только в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничения. Кроме того, предполагается, что изменения и модификации в рамках сущности и объема изобретения станут очевидными для специалистов в данной области техники из этого подробного
30 описания. В дополнительных вариантах осуществления признаки из конкретных вариантов осуществления могут быть объединены с признаками из других вариантов осуществления. Например, признаки из различных конкретных вариантов осуществления могут быть объединены с признаками из любого из других вариантов

осуществления. В дополнительных вариантах осуществления к конкретным вариантам осуществления, описанным в настоящей заявке, могут быть добавлены дополнительные признаки.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 [0047] Изобретение частично основано на открытии способа получения полиальфаолефинов с применением каталитической композиции, содержащей металлоорганический комплекс. Полиальфаолефины, полученные способом согласно
10 настоящему изобретению, демонстрируют преимущества, заключающиеся в балансе высокой окислительной стабильности, относительно однородной химической структуры и подходящего индекса вязкости при заметной эффективности.

[0048] В следующем абзаце приведены определения различных терминов, выражений и фраз, используемых в настоящем описании.

[0049] Использование слов в единственном числе при использовании в
15 сочетании с термином «содержащий», «включающий», «вмещающий» или «имеющий» в формуле изобретения или описании может означать «один», но это также соответствует значению «один или более», «по меньшей мере один» и «один или более
20 чем один». Слова «содержащий» (и любая форма слова «содержащий», относящаяся к единственному или множественному числу), «имеющий» (и любая форма слова «имеющий», относящаяся к единственному или множественному числу), «включающий» (и любая форма слова «включающий», относящаяся к единственному или множественному числу) или «вмещающий» (и любая форма слова «вмещающий»,
25 относящаяся к единственному или множественному числу) являются инклюзивными или неисчерпывающими и не исключают дополнительных не указанных элементов или стадий способа. Способ согласно настоящему изобретению может «содержать», «по
25 существу состоять из» или «состоять из» конкретных ингредиентов, компонентов, композиций и т. д., раскрытых в настоящем описании.

[0050] Термин «полиальфаолефин» в контексте настоящей заявки относится к углеводородам или олигомерам, полученным олигомеризацией альфа-олефиновых
30 мономеров. Полиальфаолефины включают, например, димеры C₂₀₋₂₄, тримеры C₃₀₋₃₆, тетрамеры C₄₀₋₄₈, пентамеры C₅₀₋₆₀ и тяжелые соединения C₆₀₊. Как правило, подходящие альфа-олефины представлены следующей формулой:
CH₂=CHR, где R может представлять собой любую гидрокарбильную группу, такую как алкил, арил или арилалкил. Во избежание неопределенности, полиальфаолефины

отличаются от полиолефинов (например, полиэтилена, полипропилена), где полиальфаолефины представляют собой олигомеры, имеющие относительно значительно более низкую молекулярную массу, с гораздо меньшим количеством повторяющихся мономерных звеньев, по сравнению с полиолефинами, имеющими высокую молекулярную массу и большое количество повторяющихся мономерных звеньев. В различных вариантах осуществления изобретения полиальфаолефины, полученные способом согласно настоящему изобретению, имеют среднюю молекулярную массу (M_w), выраженную в г/моль, от 200 до 32000, в качестве альтернативы, от 300 до 25000, в качестве альтернативы, от 400 до 18000. Молекулярная масса, обеспечиваемая для полиальфаолефинов, ниже, чем у полиолефинов, таких как полиэтилен, которые обычно имеют молекулярную массу порядка сотен тысяч.

[0051] Как правило, любой атом углерода различных металлоорганических комплексов согласно настоящему изобретению может быть замещенным или незамещенным, что означает, что атом углерода может быть присоединен к одному или более атомам водорода, или один или более атомов водорода могут быть замещены другим фрагментом, и примеры заместителей включают C_1 - C_{30} алкильную группу, C_6 - C_{30} арильную группу или атом гетероатома.

[0052] Выражение «замещенная или незамещенная циклопентаденильная группа» означает, что циклопентаденильное кольцо может быть замещено одним или более заместителями, выбранными из водорода, C_1 - C_{30} алкильной группы, C_6 - C_{30} арильной группы, атома гетероатома или, в качестве альтернативы, что циклопентаденильное кольцо конденсировано с одной или более кольцевыми системами с образованием циклопентаденильной конденсированной кольцевой системы. Неограничивающие примеры циклопентаденильной конденсированной кольцевой системы включают инденильное кольцо, конденсированное инденильное кольцо, замещенное инденильное кольцо, тетрагидроинден, флуоренильное кольцо, замещенное флуоренильное кольцо. Конденсированное инденильное кольцо содержит, например, по меньшей мере одну, в качестве альтернативы, две, в качестве альтернативы, три кольцевые системы, конденсированные с инденильным кольцом. В качестве альтернативы, циклопентаденильная конденсированная кольцевая система может включать одну или более кольцевых систем, конденсированных с

циклопентаденильным кольцом, которое может быть полностью насыщенным или частично насыщенным для ослабления каталитических свойств катализатора.

[0053] Выражение «замещенная или незамещенная инденильная группа» означает, что инденильное кольцо может быть замещено одним или более заместителями, выбранными из водорода, C₁-C₃₀ алкильной группы, C₆-C₃₀ арильной группы, атома гетероатома или, в качестве альтернативы, инденильное кольцо конденсировано с одной или более кольцевыми системами с образованием инденильной конденсированной кольцевой системы.

[0054] Выражение «замещенная или незамещенная 2,2'-бифениленовая группа» означает, что 2,2'-бифениленовая группа может быть замещена одним или более заместителями, выбранными из водорода, C₁-C₃₀ алкильной группы, C₆-C₃₀ арильной группы или атома гетероатома.

[0055] Выражение «замещенная или незамещенная 1,2-фениленовая мостиковая группа» означает, что 1,2-фениленовая мостиковая группа может быть замещена одним или более заместителями, выбранными из водорода, C₁-C₃₀ алкильной группы, C₆-C₃₀ арильной группы или атома гетероатома.

[0056] Выражение «замещенный или незамещенный стирильный фрагмент» означает, что стирильный фрагмент может быть замещен одним или более заместителями, выбранными из водорода, C₁-C₃₀ алкильной группы, C₆-C₃₀ арильной группы или атома гетероатома.

[0057] Выражение «замещенная или незамещенная 1,8-нафталиновая мостиковая группа» означает, что 1,8-нафталиновая мостиковая группа может быть замещена одним или более заместителями, выбранными из водорода, C₁-C₃₀ алкильной группы, C₆-C₃₀ арильной группы или атома гетероатома.

[0058] Выражение «замещенная инденильная группа», или «замещенная 1-инденильная группа», или «замещенная 2-инденильная группа» означает, что инденильное кольцо может быть замещено одним или более заместителями, выбранными из водорода, C₁-C₃₀ алкильной группы, C₆-C₃₀ арильной группы, гетероатома или, в качестве альтернативы, инденильное кольцо конденсировано с одной или более кольцевыми системами с образованием конденсированной инденильной кольцевой системы.

[0059] Выражение «sp²-гибридизованные атомы углерода» в контексте настоящей заявки включает атом углерода ароматического кольца, например, атом

углерода фенильного кольца, а также включает атом углерода алкенильной группы, где такой атом углерода имеет sp^2 -гибридизацию.

[0060] Выражение «тетраалкилзамещенная циклопентадиенильная группа» означает циклопентадиенильную группу, имеющую циклопентадиенильное кольцо, замещенное четырьмя C1-C30 алкильными группами.

[0061] Термин «гидрокарбил» относится к органическому радикалу, преимущественно состоящему из углерода и водорода, который может представлять собой алифатическую, алициклическую, ароматическую, углеводородную кольцевую систему или конденсированную циклическую кольцевую систему, например, циклопентадиенильное кольцо или инденильное кольцо, или их комбинации, например, арилалкил или алкиларил.

[0062] Выражение «элемент 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК» означает любой из следующих элементов: N, P, As, Sb, Bi.

[0063] Выражение «элемент 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК» означает любой из следующих элементов: O, S, Se, Te, Po.

[0064] Соответственно, изобретение относится к способу получения полиальфаолефинов, включающему стадии:

a. обеспечения потока исходных веществ, содержащего один или более альфа-олефиновых мономеров, где альфа-олефиновый мономер содержит от четырех до тридцати (4-30) атомов углерода;

b. приведения указанного потока исходных веществ в контакт с каталитической композицией, содержащей продукт реакции металлоорганического комплекса и сокатализатора, где указанный металлоорганический комплекс представлен общей формулой: LMX_n , где:

I. «L» представляет собой органический лиганд;

II. «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «p», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf;

III. «X» представляет собой анионный лиганд для металла «M», и при этом «X» выбран из группы, состоящей из галогенов, алкилов, арилалкилов, алкоксидов, амидов и их комбинаций;

IV. «n» представляет собой количество групп «X» и равно p-2;

где указанный органический лиганд «L» выбран из группы, состоящей из:

- i. мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу; где указанная мостиковая группа содержит по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с по меньшей мере одной из указанных гидрокарбильных групп;
- 5
- ii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу;
- 10
- iii. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы;
- 15
- iv. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентадиенильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C_3 - C_{20} алкильной или C_6 - C_{20} арильной группы;
- 20
- v. замещенной или незамещенной 1,2-фениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с замещенной или незамещенной 2-инденильной группой;
- vi. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп;
- 25
- vii. мостиковой группы, содержащей замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентадиенильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентадиенильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента;
- 30

- viii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК;
- 5 ix. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой группы, связанной с заместителем (А) и с заместителем (В), где заместитель (А) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, а заместитель (В) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, дополнительно где элемент 15 группы заместителя (А) ковалентно связан с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода;
- 10 x. мостиковой группы, содержащей по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами;
- 15 xi. замещенной или незамещенной 1,8-нафталиновой мостиковой группы, связанной с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами; и
- xii. любой их комбинации.
- c. олигомеризации указанных одного или более альфа-олефиновых мономеров в присутствии указанной каталитической композиции в условиях, достаточных для получения полиальфаолефинов.
- 20

[0065] В различных вариантах осуществления изобретения полиальфаолефины после их образования могут быть гидрированы в присутствии катализатора гидрирования с образованием частично насыщенных или полностью насыщенных

25 полиальфаолефиновых олигомеров. В различных вариантах осуществления изобретения полиальфаолефин гидрируют путем реакции с газообразным водородом в присутствии каталитического количества (от 0,1 до 5 мас.%) катализатора гидрирования. Примерами подходящих катализаторов гидрирования являются металлы VIII группы Периодической системы химических элементов, такие как железо, кобальт,

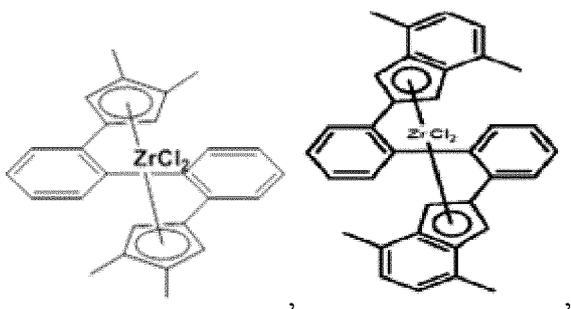
30 никель, родий, палладий и платина. Указанные катализаторы могут быть нанесены на оксид алюминия, на силикагель или на активированный уголь в предпочтительных вариантах осуществления изобретения. Из этих катализаторов предпочтительными являются палладий и никель. Особенно предпочтительным является палладий на

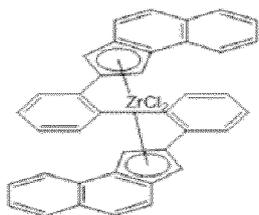
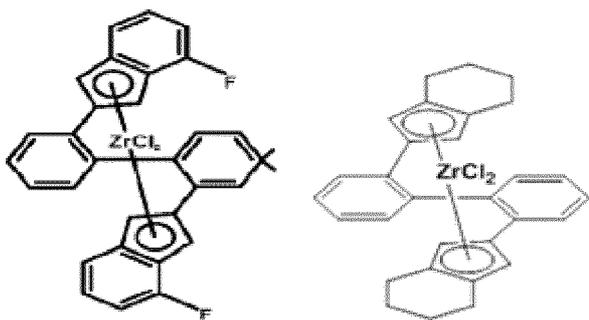
активированном угле и никель на кизельгуре. В одном варианте осуществления изобретения синтезированные полиальфаолефины имеют некоторую степень ненасыщенности. Ненасыщенность представлена преимущественно в виде винилиденовых групп. В одном аспекте изобретения олигомер синтезируют в виде ненасыщенного олигомера и затем гидрируют с получением насыщенного олигомера.

[0066] В различных вариантах осуществления изобретения полиальфаолефины могут иметь некоторый уровень ненасыщенности, такой как наличие двойных связей. Ненасыщенные связи могут быть гидрированы в реакции гидрирования. Реакция гидрирования может быть проведена в присутствии или в отсутствие растворителей.

Растворители необходимы только для увеличения объема. Примерами подходящих растворителей являются углеводороды, такие как пентан, гексан, гептан, октан, декан, циклогексан, метициклогексан и циклооктан, ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол или бензол. Температура реакции гидрирования может находиться в диапазоне, например, от приблизительно 150 °C до приблизительно 500 °C, предпочтительно от приблизительно 250 °C до приблизительно 350 °C. Давление реакции гидрирования может находиться, например, в диапазоне 250–1000 фунтов на кв. дюйм изб. (psig) водорода. Гидрированный олигомерный полиальфаолефиновый продукт затем выделяют обычными методами. В гидрированном продукте двойные связи, образованные на стадии олигомеризации, были гидрированы таким образом, что олигомер представляет собой отдельный тип продукта. Гидрированный олигомер может быть использован таким же образом, как и негидрированный олигомер.

[0067] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



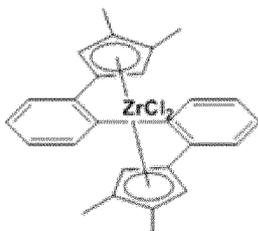


и любых их комбинаций.

5

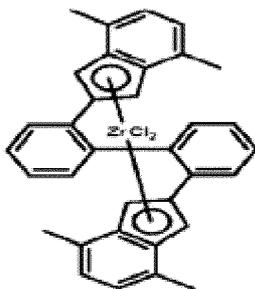
[0068] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:

10

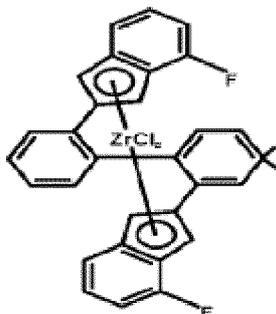


[0069] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:

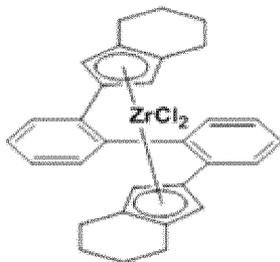
15



[0070] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



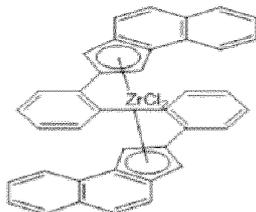
[0071] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



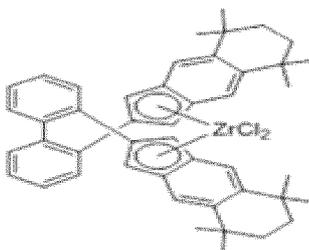
15

[0072] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или

незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



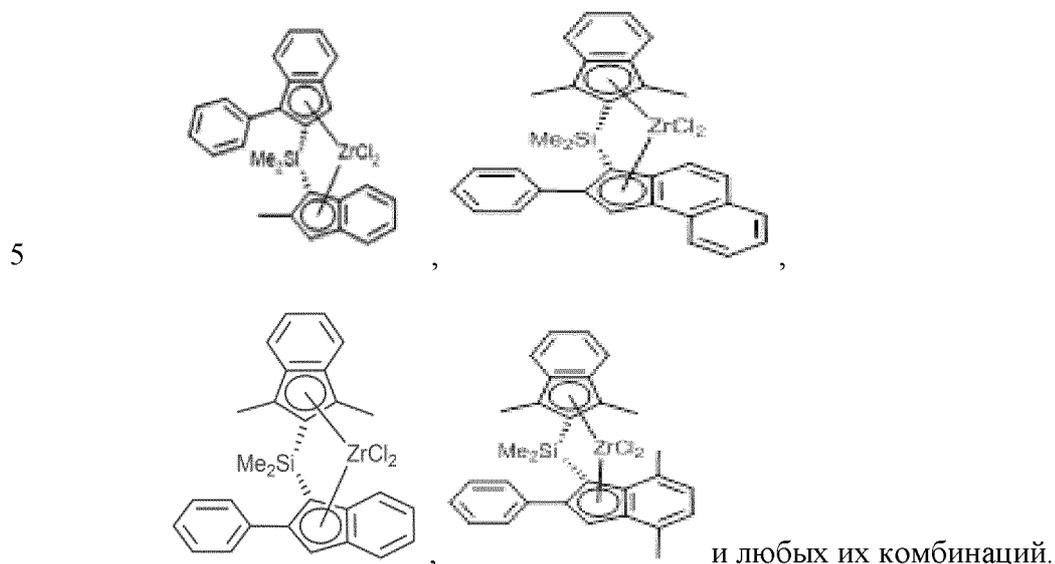
[0073] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, связанную с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



[0074] Дополнительные примеры металлоорганических комплексов, содержащих замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, и способы получения таких металлоорганических комплексов можно найти, например, в патентах США № 9938360 под авторством Vadake Kulangara и др.; 10400048 под авторством Vadake Kulangara и др.; 11040995 под авторством Kulangara и др.; и РСТ заявке [WO2020/043815A1](#) под авторством Hendriksen и др., все из которых включены посредством ссылки в полном объеме. См. также способы синтеза, раскрытые в источниках «Synthesis, structure, and properties of chiral titanium and zirconium complexes bearing biaryl strapped substituted cyclopentadienyl ligands», W. W. Ellis et al, *Organometallics* 1993, 12, 4391-4401, и «Biphenyl-bridged metallocene complexes of titanium, zirconium, and vanadium: syntheses, crystal structures and enantioseparation», M. E. Huttenloch et al., *J. of Organometallic Chemistry* 541 (1997), 219-232.

[0075] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными

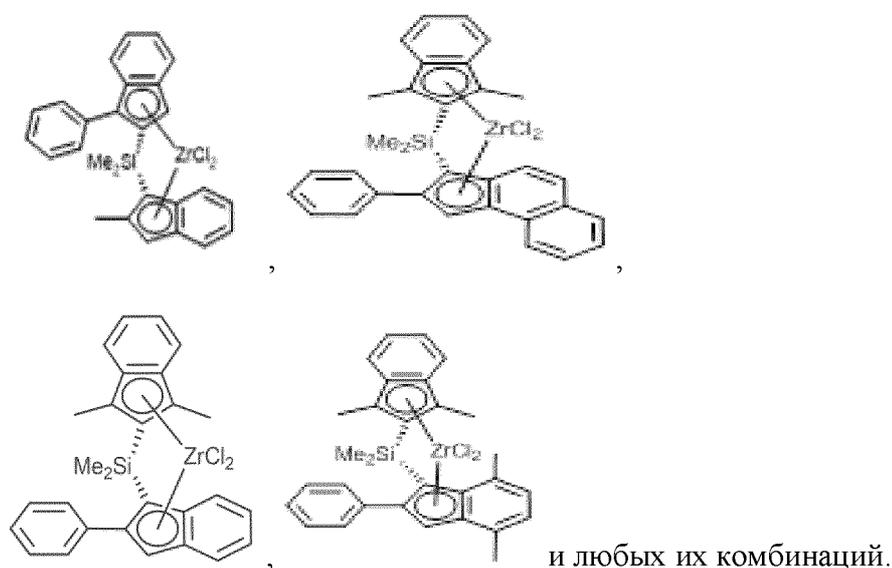
инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



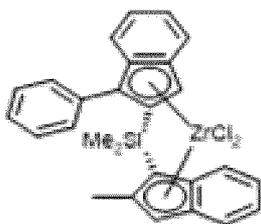
[0076] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, и одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой в первом положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

10

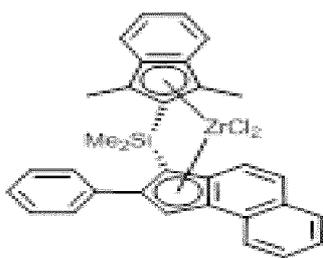
15



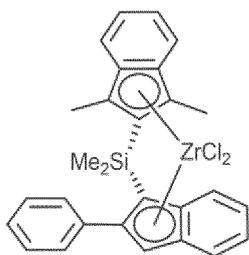
[0077] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



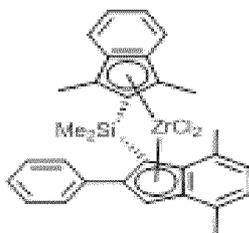
[0078] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



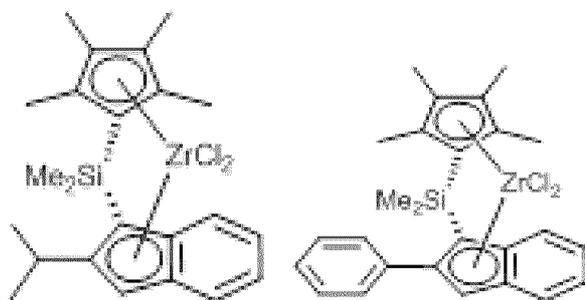
[0079] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



- [0080]** В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



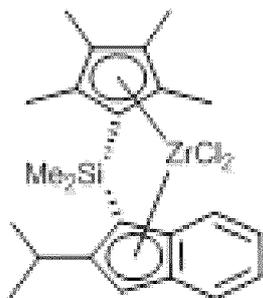
- [0081]** В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентадиенильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C_3 - C_{20} алкильной или C_6 - C_{20} арильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



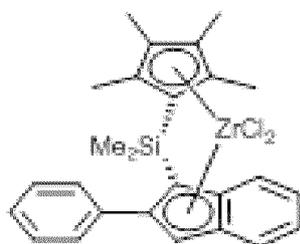
и их комбинаций.

- [0082]** В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где

указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентадиенильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, например, где указанный заместитель выбран из C₃-C₂₀ алкильной или C₆-C₂₀ арильной группы, где металлоорганический комплекс представляет собой:



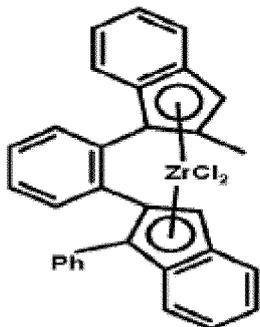
[0083] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентадиенильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, например, где указанный заместитель выбран из C₃-C₂₀ алкильной или C₆-C₂₀ арильной группы, где металлоорганический комплекс представляет собой:



[0084] Дополнительные примеры металлоорганических комплексов, содержащих двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, и способы получения таких металлоорганических комплексов можно найти, например, в патенте США № 11040995 под авторством Kulangara и др.; и публикациях заявок на патент США № US2020/115478A1 под авторством Friederichs и др.; US2020/199165A1 под авторством Friederichs и др.; и US2021/115080A1 под авторством Friederichs и др.; все из которых включены посредством ссылки в полном объеме.

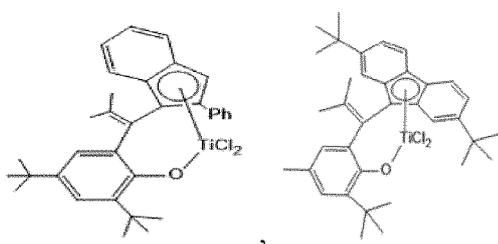
[0085] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 1,2-фениленовую мостиковую группу, связанную с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с

замещенной или незамещенной 2-инденильной группой; например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



[0086] Дополнительные примеры металлоорганических комплексов, содержащих замещенную или незамещенную 1,2-фениленовую мостиковую группу, и способы получения таких металлоорганических комплексов можно найти, например, в публикации заявки на патент США № US2021/079032A1 под авторством Hendriksen и др., которая включена посредством ссылки в полном объеме.

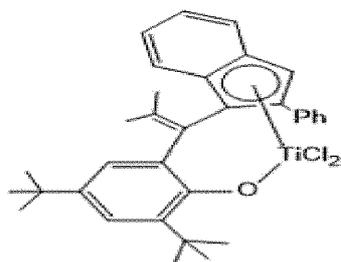
[0087] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентаденильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентаденильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента; например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



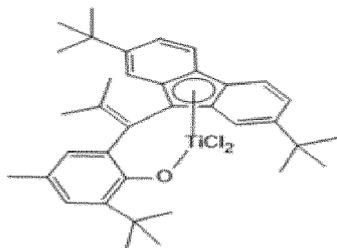
и любых их комбинаций.

[0088] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентаденильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентаденильной группой в альфа-положении указанного

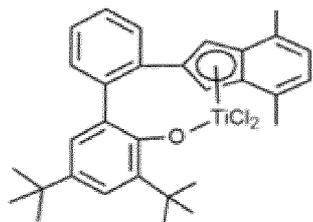
стирильного фрагмента; например, где металлоорганический комплекс представляет собой



[0089] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентадиенильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентадиенильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента; например, где металлоорганический комплекс представляет собой



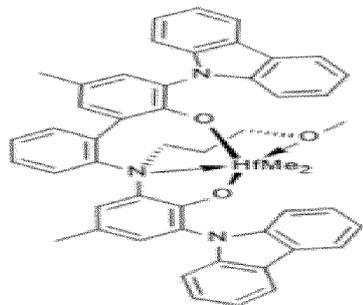
[0090] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, связанную с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



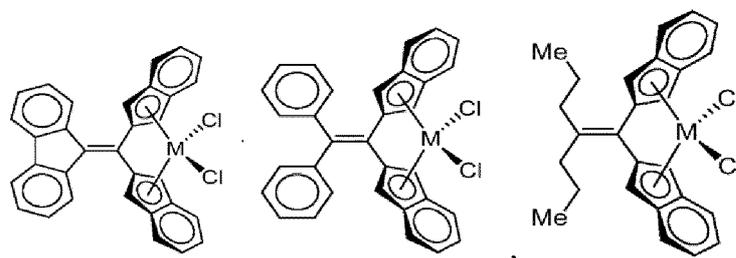
[0091] Дополнительные примеры металлоорганических комплексов, содержащих замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу,

связанную с замещенной или незамещенной инденильной группой, и способы получения таких металлоорганических комплексов можно найти, например, в РСТ заявке WO2021/048030A1 под авторством Sainani и др., которая включена посредством ссылки в полном объеме.

- 5 [0092] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую группу, связанную с заместителем (A) и с заместителем (B), где заместитель (A) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, а заместитель (B) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы
- 10 химических элементов ИЮПАК, дополнительно где элемент 15 группы заместителя (A) ковалентно связан с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



- 15 [0093] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

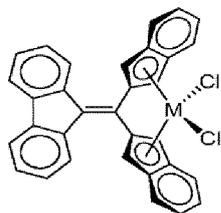


и их комбинаций;

- 20 где «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

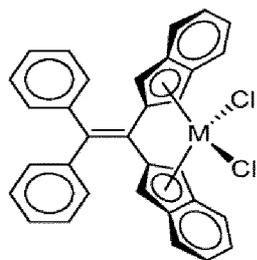
[0094] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или

незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс представляет собой



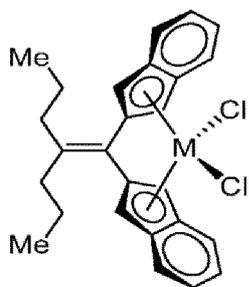
, где «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

- 5 [0095] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс представляет собой



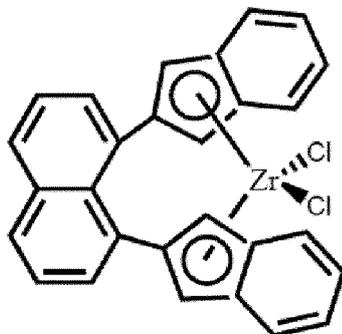
- 10 , где «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

- [0096] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс представляет собой



, где «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

[0097] В различных вариантах осуществления изобретения органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 1,8-нафталиновую мостиковую группу, связанную с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



5

[0098] В различных предпочтительных вариантах осуществления изобретения изобретение относится к способу получения полиальфаолефинов путем полимеризации одного или более альфа-олефиновых мономеров в присутствии каталитической композиции, содержащей продукт реакции металлоорганического комплекса и сокатализатора. Предпочтительно сокатализатор представляет собой соединение, подходящее для генерации какого-либо катиона из органического лиганда «L» с образованием некоординирующего или слабокоординирующего аниона.

10

[0099] В различных вариантах осуществления изобретения сокатализатор выбран из алюминийсодержащего сокатализатора, борсодержащего сокатализатора, цинксодержащего сокатализатора или их комбинации. Подходящие алюминийсодержащие сокатализаторы включают алюмоксаны, алкилалюминиевые соединения и хлориды алкилалюминия. Алюмоксаны, подходящие для использования согласно настоящему изобретению, хорошо известны и предпочтительно содержат олигомерные линейные и/или циклические алкилалюмоксаны, представленные формулой: $R^3 - (AlR^3 - O)_n - AlR^3_2$ для олигомерных, линейных алюмоксанов и $(- AlR^3 - O -)_m$ для олигомерных, циклических алюмоксанов; где n равно 1-40, предпочтительно n равно 10-30; m равно 3-40, предпочтительно m равно 3-30, и R^3 представляет собой C_1-C_8 алкильную группу и предпочтительно метильную группу.

15

20

[00100] Некоторые альтернативные примеры алюминийсодержащих сокатализаторов включают алюминийорганические соединения, включающие триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий, три-н-пропилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, триамилалюминий; этилат диметилалюминия, этилат диэтилалюминия, этилат диизопропилалюминия,

25

этилат ди-н-пропилалюминия, этилат диизобутилалюминия и этилат ди-н-бутилалюминия; гидрид диметилалюминия, гидрид диэтилалюминия, гидрид диизопропилалюминия, гидрид ди-н-пропилалюминия, гидрид диизобутилалюминия и гидрид ди-н-бутилалюминия, трис-перфторфенилалюминий.

5 **[00101]** Подходящие борсодержащие сокатализаторы включают триалкилбораны, например, триметилборан или триэтилборан, и/или перфторарилборановые и/или перфторарилборатные соединения, трифенилбор, трис-перфторфенилбор, тетракисперфторфенилборат, трифенилкарбоний тетракисперфторфенилборат. Подходящий цинксодержащий сокатализатор включает
10 диэтилцинк.

[00102] В различных вариантах осуществления изобретения каталитическая композиция дополнительно содержит активатор, антистатический агент, поглотитель. Термин «активатор катализатора» в контексте настоящей заявки следует понимать как
15 любое соединение, которое может активировать одноцентровой катализатор таким образом, чтобы он был способен олигомеризовать альфа-олефиновые мономеры, присутствующие в потоке исходных веществ. Предпочтительно активатор катализатора представляет собой алюминоксан, перфторфенилборан и/или перфторфенилборат, предпочтительно алюминоксан, более предпочтительно метилалюмоксан и/или модифицированный метилалюмоксан. Активаторы, которые
20 могут быть использованы, включают активаторы, являющиеся кислотами Льюиса, такие как трифенилбор, трис-перфторфенилбор, трис-перфторфенилалюминий и т. п., и или ионные активаторы, такие как диметиланилиний тетракисперфторфенилборат, трифенилкарбоний тетракисперфторфенилборат, диметиланилиний тетракисперфторфенилалюминат и т. п.

25 **[00103]** В различных вариантах осуществления изобретения каталитическая композиция может дополнительно содержать соактиватор. Соактиватор представляет собой соединение, способное алкилировать комплекс переходного металла, так что при использовании в комбинации с активатором образуется активный катализатор. Соактиваторы включают алюминоксаны, такие как метилалюмоксан, модифицированные
30 алюминоксаны, такие как модифицированный метилалюмоксан, и алкилалюминиевые соединения, такие как триметилалюминий, триизобутилалюминий, триэтилалюминий и триизопропилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий, три-н-децилалюминий или три-н-додецилалюминий. Соактиваторы обычно используют в

комбинации с активаторами, являющимися кислотами Льюиса, и ионными активаторами, когда прекатализатор не является дигидрокарбильным или дигидридным комплексом. В различных вариантах осуществления изобретения соактиваторы также применяют в качестве поглотителей для деактивации примесей в исходных веществах или реакторах. В патенте США № 9409834 В2 (строка 39, колонка 21 – строка 44, колонка 26) представлено подробное описание активаторов и соактиваторов, которые могут быть использованы с одноцентровой каталитической композицией. Соответствующие части данного патента включены в настоящую заявку посредством ссылки в полном объеме.

10 **[00104]** Поглотитель представляет собой соединение, которое, как правило, добавляют для облегчения олигомеризации или полимеризации путем поглощения примесей. Некоторые поглотители могут также выступать в качестве активаторов и могут называться соактиваторами. Соактиватор, который не является поглотителем, также может быть использован в сочетании с активатором для образования активного катализатора с соединением переходного металла. В некоторых вариантах осуществления соактиватор может быть предварительно смешан с соединением переходного металла с образованием алкилированного соединения переходного металла, также называемого алкилированным каталитическим соединением или алкилированным металлоцентром. В тех случаях, когда поглотители облегчают выполнение одноцентровой каталитической композицией предполагаемой каталитической функции, поглотители, если они используются, иногда рассматриваются в качестве части каталитической системы.

20 **[00105]** В патенте США № 9409834 В2, строка 37, колонка 33 – строка 61, колонка 34, представлено подробное описание поглотителей, подходящих для использования в способе согласно настоящему изобретению для получения ПАО. Соответствующие части данного патента, касающиеся поглотителей, их наименований, количества и способа использования, включены в настоящую заявку в полном объеме.

30 **[00106]** В различных вариантах осуществления изобретения каталитическая композиция дополнительно содержит носитель. Например, носитель может представлять собой органический или неорганический материал и предпочтительно является пористым. Примерами органического материала являются поперечно-сшитый или функционализированный полистирол, ПВХ, поперечно-сшитый полиэтилен. Примерами неорганического материала являются диоксид кремния, оксид алюминия,

алюмосиликат, неорганические хлориды, такие как хлорид магния, тальк и цеолит. Могут быть использованы смеси двух или более из этих носителей. Предпочтительный размер частиц носителя составляет от 1 до 120 микрометров, предпочтительно от 20 до 80 микрометров, и предпочтительный средний размер частиц составляет от 40 до 50 микрометров.

[00107] В различных вариантах осуществления изобретения способ согласно настоящему изобретению включает совместную подачу смеси альфа-олефиновых мономеров вместе с каталитической композицией. Реакцию можно проводить периодически, полупериодически или непрерывно, в одно- или многостадийных реакторах. В предпочтительном варианте осуществления смесь каталитической композиции и альфа-олефиновых мономеров предпочтительно подают в первый реактор олигомеризации, где она частично реагирует, а затем во второй реактор олигомеризации, где реакция может быть продолжена до завершения или где реакция может протекать далее, а затем последующую смесь каталитической композиции, альфа-олефиновых мономеров и олигомеров подают в третий реактор олигомеризации, где реакция завершается. Могут быть последовательно использованы дополнительные реакторы олигомеризации.

[00108] Предпочтительно, чтобы каждый из реакторов был оснащен средствами смешивания или перемешивания для смешивания исходных веществ и катализатора для обеспечения тесного контакта. В более предпочтительном варианте осуществления последовательно используют реакторы с непрерывным перемешиванием (CSTR). Работа CSTR как таковая известна в данной области техники. Также в варианте осуществления изобретения не используется рециркуляция непрореагировавшего мономера. В различных вариантах осуществления настоящего изобретения обеспечена возможность рециркуляции непрореагировавшего мономера.

[00109] Предпочтительно условия реакции контролируют таким образом, чтобы обеспечить эффективное превращение альфа-олефиновых мономеров в желаемые полиальфаолефиновые продукты. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения температуры реактора поддерживают на уровне от 25 °C до 150 °C, предпочтительно от 25 °C до 80 °C, и время пребывания регулируют в зависимости от типа реактора в последовательности. Например, время пребывания составляет от приблизительно 1,5 до приблизительно 3 часов в реакторе один и от приблизительно 0,5 до приблизительно 1,5 часов в реакторе 2, если он используется.

Время пребывания в третьем реакторе, если он используется, обычно составляет от приблизительно 10 минут до приблизительно 1 часа. Реакция не является особенно зависимой от давления, и наиболее экономично эксплуатировать реакторы при низком давлении. В различных вариантах осуществления изобретения один или более альфа-олефиновых мономеров олигомеризуют при давлении в реакторе в диапазоне от атмосферного давления до приблизительно 50 фунтов на кв. дюйм абс.

[00110] Необязательно, в различных вариантах осуществления изобретения в реактор может быть введено подходящее количество водорода для ослабления свойств получаемого таким образом полиальфаолефина. Например, в дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения полиальфаолефин может быть гидрирован путем реакции с газообразным водородом в присутствии каталитического количества (от 0,1 до 5 мас.%) катализатора гидрирования. Подробности, относящиеся к гидрированию, могут быть аналогичны описанным в РСТ заявке WO2021086926A1, включенной в настоящую заявку посредством ссылки.

[00111] Альфа-олефиновые мономеры могут содержать четное число или нечетное число атомов углерода, предпочтительно альфа-олефиновый мономер имеет четное число атомов углерода. В различных вариантах осуществления изобретения полиальфаолефины включают мономеры, имеющие 4-30 атомов углерода, предпочтительно от 6 до 18 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 8 до 12 атомов углерода. В различных вариантах осуществления изобретения один или более альфа-олефиновых мономеров, присутствующих в потоке исходных веществ, выбран из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена, 1-децена, 1-ундецена, 1-додецена, 1-тридецена, 1-тетрадецена, 1-гексадецена, 1-октадецена, 1-эйкозена, 4-метил-1-пентена, 5-метил-1-нонена, 3-метил-1-пентена, 3,5,5-триметил-1-гексена, винилциклогексена и любых их комбинаций. В различных вариантах осуществления изобретения один или более альфа-олефиновых мономеров олигомеризуют при температуре реактора в диапазоне от 25 °C до 150 °C.

[00112] В различных вариантах осуществления изобретения полиальфаолефины, полученные способом согласно настоящему изобретению, включают димеры C₂₀₋₂₄, тримеры C₃₀₋₃₆, тетрамеры C₄₀₋₄₈, пентамеры C₅₀₋₆₀ и тяжелые соединения C₆₀₊. Полиальфаолефины, полученные способом согласно настоящему изобретению, могут быть использованы для получения смазочного масла. Например, низковязкие смазочные материалы для картеров состоят из смеси C₃₀-C₆₀ углеводородов со средней

молекулярной массой (M_w) от 400 до 850. Высоковязкие смазочные материалы имеют более высокую M_w вплоть до 32 тыс. (32200), то есть эквивалент олигомера, состоящего из 230 мономерных деценовых звеньев.

5 **[00113]** Следует иметь в виду, что варианты осуществления и аспекты, раскрытые в настоящей заявке, не являются взаимоисключающими, и такие аспекты и варианты осуществления могут быть объединены в любую комбинацию. Специалистам в данной области техники будет легко распознать параметры, которые могут быть изменены или модифицированы для получения по существу тех же результатов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиальфаолефинов, включающий:

5 а. обеспечение потока исходных веществ, содержащего один или более альфа-олефиновых мономеров, где альфа-олефиновый мономер содержит от четырех до тридцати (4-30) атомов углерода;

10 б. приведение указанного потока исходных веществ в контакт с каталитической композицией, содержащей продукт реакции металлоорганического комплекса и сокатализатора, где указанный металлоорганический комплекс представлен общей формулой:



где:

I. «L» представляет собой органический лиганд;

15 II. «M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «p», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf;

III. «X» представляет собой анионный лиганд для металла «M», и при этом «X» выбран из группы, состоящей из галогенов, алкилов, арилалкилов, алкоксидов, амидов и их комбинаций;

IV. «n» представляет собой количество групп «X» и равно p-2;

20 где указанный органический лиганд «L» выбран из группы, состоящей из:

25 i. мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу; где указанная мостиковая группа содержит по меньшей мере один sp²-гибридизованный атом углерода, связанный с по меньшей мере одной из указанных гидрокарбильных групп;

 ii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу;

30 iii. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или

незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы;

iv. двузамещенной алкилсилильной мостиковой группы, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентаденильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C₃-C₂₀ алкильной или C₆-C₂₀ арильной группы;

v. замещенной или незамещенной 1,2-фениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с замещенной или незамещенной 2-инденильной группой;

vi. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп;

vii. мостиковой группы, содержащей замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентаденильной группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной циклопентаденильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента;

viii. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой мостиковой группы, связанной с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК;

ix. замещенной или незамещенной 2,2'-бифениленовой группы, связанной с заместителем (A) и с заместителем (B), где заместитель (A) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, а заместитель (B) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, дополнительно при этом элемент 15 группы заместителя (A) ковалентно связан с двумя sp²-гибридизованными атомами углерода;

х. мостиковой группы, содержащей по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами;

5

xi. замещенной или незамещенной 1,8-нафталиновой мостиковой группы, связанной с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами; и

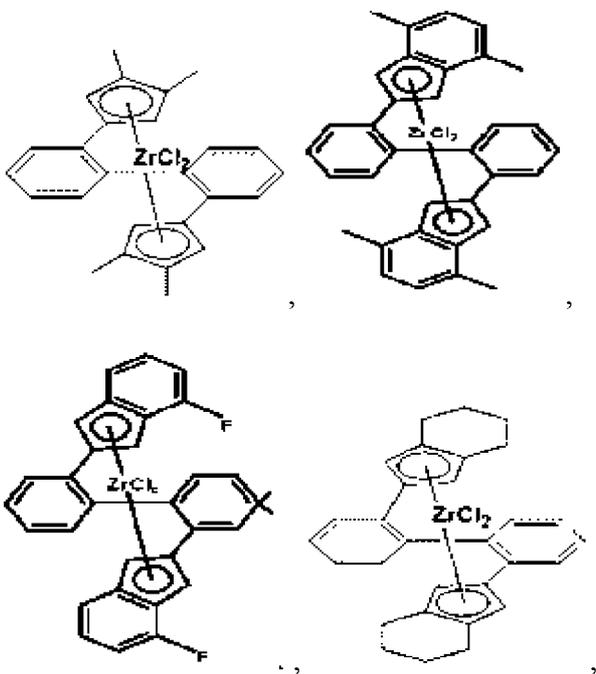
xii. любой их комбинации.

10

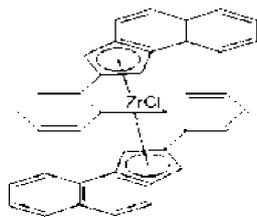
с. олигомеризацию указанных одного или более альфа-олефиновых мономеров в присутствии указанной каталитической композиции в условиях, достаточных для получения полиальфаолефинов.

2. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя гидрокарбильными группами, каждая из которых содержит замещенную или незамещенную циклопентадиенильную группу, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

15

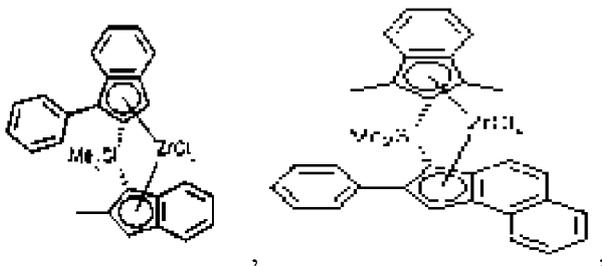


20

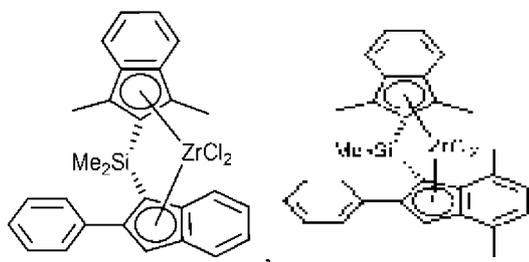


и любых их комбинаций.

3. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с двумя замещенными или незамещенными инденильными группами, где по меньшей мере одна замещенная или незамещенная инденильная группа связана с указанной мостиковой группой во втором положении указанной инденильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



10

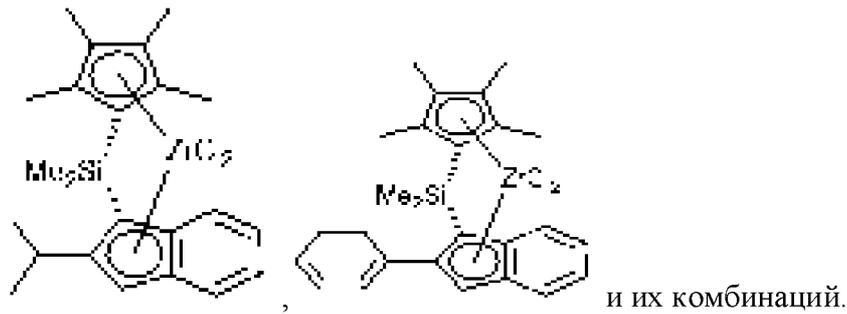


и любых их комбинаций.

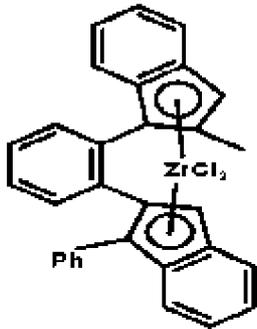
4. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит двузамещенную алкилсилильную мостиковую группу, где указанная мостиковая группа связана с тетраалкилзамещенной циклопентаденильной группой и с 1-инденильной группой, где указанная 1-инденильная группа содержит заместитель во втором положении, где указанный заместитель выбран из C₃-C₂₀ алкильной или C₆-C₂₀ арильной группы, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

15

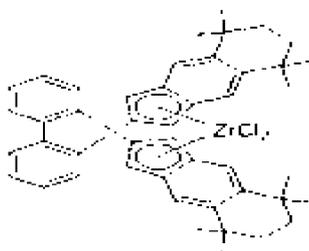
20



5. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 1,2-фениленовую мостиковую группу, связанную с замещенной или незамещенной 1-инденильной группой и с замещенной или незамещенной 2-инденильной группой; например, где металлоорганический комплекс представляет собой



- 10 6. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, связанную с двумя гидрокарбильными группами, причем каждая гидрокарбильная группа содержит замещенную инденильную группу, где указанная мостиковая группа связана во втором положении каждой из указанных замещенных инденильных групп, например, где металлоорганический комплекс представляет собой

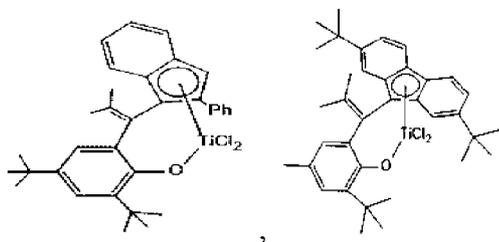


15

7. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую замещенный или незамещенный стирильный фрагмент, связанный с заместителем, выбранным из элемента 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, и с замещенной циклопентаденильной

группой, где указанная мостиковая группа связана с замещенной цикlopентаденильной группой в альфа-положении указанного стирильного фрагмента; например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:

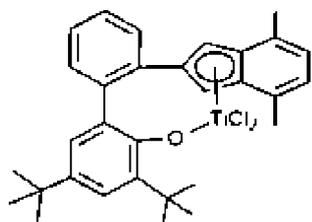
5



и любых их комбинаций.

8. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую мостиковую группу, связанную с замещенной или незамещенной инденильной группой и с заместителем, выбранным из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:

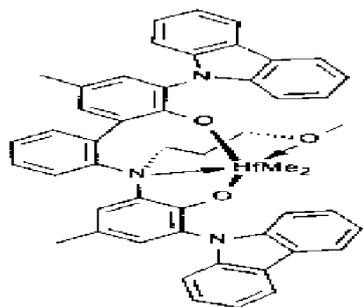
10



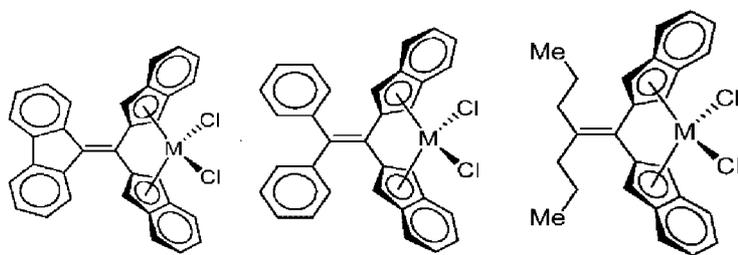
9. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 2,2'-бифениленовую группу, связанную с заместителем (A) и с заместителем (B), где заместитель (A) выбран из элемента 15 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, а заместитель (B) выбран из элемента 15 группы или 16 группы Периодической системы химических элементов ИЮПАК, дополнительно где элемент 15 группы заместителя (A) ковалентно связан с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:

15

20



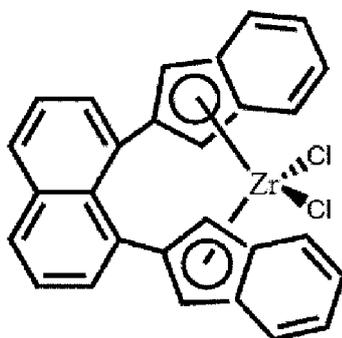
10. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит мостиковую группу, содержащую по меньшей мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс выбран из группы, состоящей из:



и их комбинаций; где

«M» представляет собой переходный металл, имеющий валентность «4», где металл «M» выбран из Ti, Zr и Hf.

- 10 11. Способ по п. 1, где органический лиганд «L» содержит замещенную или незамещенную 1,8-нафталиновую мостиковую группу, связанную с двумя замещенными или незамещенными 2-инденильными группами, например, где металлоорганический комплекс представляет собой:



- 15 12. Способ по п. 1, где один или более альфа-олефиновых мономеров, присутствующих в потоке исходных веществ, выбран из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена, 1-децена, 1-ундецена, 1-додецена, 1-тридецена, 1-тетрадецена, 1-гексадецена, 1-октадецена,

1-эйкозена, 4-метил-1-пентена, 5-метил-1-нонена, 3-метил-1-пентена, 3,5,5-триметил-1-гексена, винилциклогексена и любых их комбинаций.

13. Способ по п. 1, где один или более альфа-олефиновых мономеров олигомеризуют при температуре реактора в диапазоне от 25 °С до 150 °С.

5 14. Способ по п. 1, где один или более альфа-олефиновых мономеров олигомеризуют при давлении в реакторе в диапазоне от атмосферного давления до приблизительно 50 фунтов на кв. дюйм абс. (psia).

10 15. Способ по п. 1, где сокатализатор выбран из алюминийсодержащего сокатализатора, борсодержащего сокатализатора, цинксодержащего сокатализатора или их комбинации.