



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 155 776** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 210/16, 10/02, 4/642, 4/76, 4/02, B 01 J 21/06, 31/14, 31/38**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

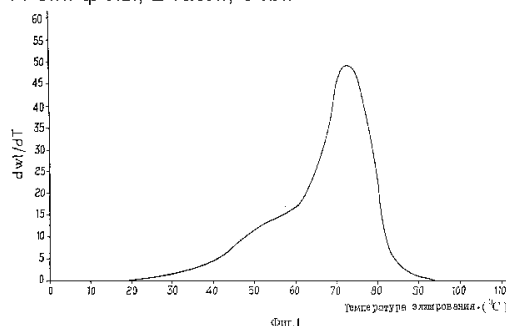
(21), (22) Заявка: 96105711/04, 19.06.1995
(24) Дата начала действия патента: 19.06.1995
(30) Приоритет: 20.06.1994 IT MI 194 A001279
(46) Дата публикации: 10.09.2000
(56) Ссылки: EP 0584609 A2, 02.03.1994. RU 2043373 C1, 10.09.1995. EP 0439964 A2, 07.08.1991. JP 04249562 A, 04.09.1992. US 5039766 A, 13.08.1991.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 20.03.1996
(86) Заявка РСТ: EP 95/02372 (19.06.1995)
(87) Публикация РСТ: WO 95/35333 (28.12.1995)
(98) Адрес для переписки: 103062, Москва, ул. Покровка 27, стр. 1 АГ, Кооперативное агентство интеллектуальной собственности "ИНТЭЛС", Дьяконовой О.М.

(71) Заявитель:
МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ Б.В. (NL)
(72) Изобретатель: ДАЛЛ' ОЦЦО Тициано (IT), РЕСКОНИ Луиджи (IT), БАЛБОНТИН Джулио (IT), ФЛБИЦЦАТИ Энрико (IT)
(73) Патентообладатель:
МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ Б.В. (NL)

(54) **СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНА**

(57)
Описывается новый сополимер - сополимер этилена с сомономером, выбранным из α -олефинов формулы $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, где R - водород или линейный алкил радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, с содержанием звеньев этилена от 80 до 99 мол.% и содержанием звеньев указанного сомономера от 1 до 20 мол.%, отличающийся тем, что при фракционировании температуроповышающим элюированием, по меньшей мере, 90 вес.% сополимера элюирует в температурном интервале до 50°C, а отношение среднemasсовой молекулярной массы (M_w) к среднечисловой молекулярной массе (M_n), определяемых методом гельпроникающей хроматографии, (M_w/M_n) превышает 3.

Описывается также способ получения полимеров на основе этилена. Технический результат - получение сополимеров с оптимальными механическими свойствами, в частности, для производства пленок. 3 с. и 11 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 ил.





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 155 776** (13) **C2**
(51) Int. Cl.7 **C 08 F 210/16, 10/02, 4/642, 4/76, 4/02, B 01 J 21/06, 31/14, 31/38**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96105711/04, 19.06.1995
(24) Effective date for property rights: 19.06.1995
(30) Priority: 20.06.1994 IT MI 194 A001279
(46) Date of publication: 10.09.2000
(85) Commencement of national phase: 20.03.1996
(86) PCT application:
EP 95/02372 (19.06.1995)
(87) PCT publication:
WO 95/35333 (28.12.1995)
(98) Mail address:
103062, Moskva, ul. Pokrovka 27, str. 1 AG,
Kooperativnoe agentstvo intellektual'noj
sobstvennosti "INTEhLS", D'jakonovoj O.M.

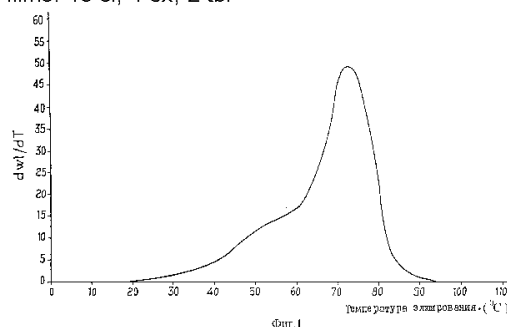
(71) Applicant:
MONTELL TEKNOLODZHI KOMPANI B.V. (NL)
(72) Inventor: DALL' OTsTsO Titsiano (IT),
RESKONI Luidzhi (IT), BALBONTIN Dzhulio
(IT), FLBITsTsATI Ehnriko (IT)
(73) Proprietor:
MONTELL TEKNOLODZHI KOMPANI B.V. (NL)

(54) **ETHYLENE COPOLYMERS AND METHOD OF PREPARING ETHYLENE- BASED POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: described is new copolymer, namely copolymer of ethylene with comonomer selected from alpha-olefins of formula: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ wherein R is hydrogen or linear alkyl having from 1 to 20 carbon atoms and containing from 80 to 99 mole % of ethylene units and from 1 to 20 mole % of units of said comonomer. During fractionation accomplished by temperature-raising elution, at least 90 wt % of copolymer elute within temperature range up to 50 C, and ratio of average molecular weight (M_w) to average numerical molecular weight (M_n) determined by gel penetrating chromatography method (M_w/M_n)

is more than 3. Also described is method of preparing ethylene-based polymers. EFFECT: optimal mechanical properties for producing films. 15 cl, 4 ex, 2 tbl



Настоящее изобретение касается сополимеров этилена и, в частности, сополимеров этилена, в которых обеспечено равномерное распределение звеньев сомономера внутри цепи полимера и широкое распределение молекулярной массы. Это изобретение также касается процесса приготовления полимеров на основе этилена и системы катализатора в этом процессе.

Известно, что полиэтилен может быть модифицирован добавлением во время реакции полимеризации небольших количеств α -олефинов, обычно 1-бутена, 1-гексена или 1-октена. Это дает сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена, которые имеют короткие ответвления вдоль главной цепи из-за звеньев, полученных из сомономеров α -олефина.

Эти ответвления приводят к тому, что степень кристалличности и, следовательно, плотности сополимера оказываются ниже, чем в гомополимере полиэтилена. Обычно сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена имеют концентрации порядка 0,910 - 0,940 г/см³. Следовательно, сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена имеют оптимальные механические свойства, в частности, для производства пленок.

Понижение степени кристалличности и плотности (концентрации) сополимеров является функцией типа и количества включенного α -олефина. В частности, чем больше количество включенного α -олефина, тем ниже получаемые степени кристалличности и плотности.

Эти свойства сополимера зависят, помимо типа и количества включенного сомономера α -олефина, также от распределения ответвлений по цепи полимера. В частности, более равномерное распределение ответвлений имеет положительное воздействие на свойства сополимеров. Фактически, при том же типе и количестве включенного α -олефина более равномерное распределение дает возможность получать более низкие степени кристалличности и плотности.

Сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена,готавливаемые с помощью известных катализаторов Циглера-Натта, характеризуются плохой равномерностью распределения состава и, в частности, наличием последовательных звеньев, сомономеров в цепи полимера и длинными последовательностями звеньев этилена. Для получения сополимеров с достаточно низкой плотностью и кристалличностью поэтому необходимо использовать большие количества сомономера α -олефина.

Использование катализаторов на основе соединений металлоценов дало возможность получать сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена с улучшенной равномерностью состава. Эти сополимеры, такого же химического состава, наделены лучшими качествами по сравнению с традиционными сополимерами.

Сополимеры, полученные с помощью катализаторов металлоценов, однако, имеют узкое распределение молекулярной массы (РММ). Это выражается в таких качествах, как плохая способность к обработке, что может оказаться нецелесообразным в некоторых

случаях их применения, например для использования в качестве пленок.

Для того, чтобы преодолеть этот недостаток, были предложены процессы приготовления сополимеров линейного, низкой плотности полиэтилена, которые выполняются в присутствии катализатора, состоящего из соединения металлоцена и неметаллоценового соединения титана.

В патенте США N 4701432 описано, например, приготовление линейного, низкой плотности полиэтилена в присутствии каталитического компонента, состоящего из дихлорида бис(циклопентадиенил) циркония и тетраглорида титана, с диоксидом кремния в качестве твердого носителя.

Европейская Патентная Заявка EP 439964 описывает приготовление линейного, низкой плотности полиэтилена в присутствии катализатора, состоящего из соединения металлоцена и соединения на основе титана, магния и галогена.

Однако получаемые таким образом сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена несмотря на то, что они имеют широкое распределение молекулярной массы, не обладают достаточно удовлетворительным распределением сомономеров в цепи полимера.

В другой предлагаемой системе обеспечивается использование катализаторов, состоящих из двух различных соединений металлоцена

Авторы К. Хейланд и У. Каминский в "Макромолекулярной Химии 193, 601 - 610 (1992)" описывают реакцию сополимеризации этилена с 1-бутином в присутствии катализатора, состоящего из смеси дихлорида рац-этиленбис(инденил) циркония и дихлорида рац-этиленбис(инденил)гафния. Сополимеры, полученные с таким катализатором, получают преимущественно бимодальное распределение молекулярной массы. Тем не менее регулярность распределения сомономеров по различным цепям полимера все же не достигает высокого уровня. Это происходит потому, что величины параметров r_1 и r_2 сополимеризации, характерные для используемых цирконоцена и гафноцена, значительно отличаются один от другого, как сообщается на стр. 607 вышеупомянутой публикации.

Поэтому необходимо получить сополимер линейного, низкой плотности полиэтилена, который имеет чрезвычайно равномерное распределение звеньев сомономера в цепи полимера, а также широкое распределение молекулярной массы.

Стереожесткие металлоцены обычно готовят как смесь рацемической и мезо форм. Мезо форма обычно удаляется разделением из смесей рац/мезо форм, так как только хиральная рацемическая форма стереоспецифична. Известно немного описаний использования мезо формы в полимеризации олефинов.

Европейская Патентная Заявка EP 584609 описывает использование особого класса бис-инденил металлоценов, имеющих мостиковую молекулярную связь в мезо форме или в мезо/рац смеси для приготовления атактических полиолефинов, имеющих высокую молекулярную массу и узкое распределение молекулярной массы

($M_w/M_n \leq 4$). В частности, готовили гомо- и сополимеры пропилена.

Европейская Патентная Заявка EP 643078 описывает приготовление полимеров на основе этилена, наделенных очень высокими молекулярными массами и узким распределением молекулярной массы в результате проведения реакции полимеризации в присутствии катализатора на основе металлоцена, где металлоцен стереожесткий и присутствует в своей мезо-изомерной форме.

Вызывает удивление тот факт, что заявитель здесь обнаружил, что возможно приготовить сополимеры линейного, низкой плотности полиэтилена, имеющие равномерное распределение звеньев сомономеров по цепи полимера и широкое распределение молекулярной массы, а также другие полимеры на основе этилена путем проведения реакции полимеризации в присутствии катализатора, состоящего из смеси рацемических и мезо-изомеров соединения стереожесткого металлоцена.

Целью настоящего изобретения поэтому является сополимер этилена по меньшей мере с одним сомономером, выбранным из:

(а) α -олефинов формулы $CH_2=CH-CH_2R$, где R водород или линейный, разветвленный или циклический алкил радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода,

(б) циклоолефинов и

(в) полиенов,

с содержанием звеньев, полученных из сомономеров α -олефина, циклоолефина и/или полиена в пределах от 1 до 20 мол.%, предпочтительно в пределах от 2 до 15 мол.%, отличающийся тем, что

(а) в ФТПЭ анализе (фракционировании температуроповышающим элюированием) количество, равное по меньшей мере 90 вес.% сополимера, элюируется в температурном интервале менее 50°C и

(б) $M_w/M_n > 3$, где M_w - среднемассовая молекулярная масса и M_n - среднечисловая молекулярная масса, обе определяемые путем гелипроникающей хроматографии.

Фигура 1 изображает результат фракционирования температуроповышающим элюированием (ФТПЭ) сополимера этилена/1-бутена согласно изобретению.

Фигура 2 показывает результат фракционирования температуроповышающим элюированием (ФТПЭ) сополимера этилена/1-бутена, приготовленного способом, описанным К. Хейландом и У. Каминским в вышеупомянутой статье.

Фигура 3 показывает результат фракционирования температуроповышающим элюированием (ФТПЭ) сополимера этилена/1-гексена согласно данному изобретению.

Фракционирование температуроповышающим элюированием (анализ ФТПЭ), выполненное как это описано авторами: Л. Уайлд, Т.Р. Райл, Д.С. Ноблок и И.Р. Пик в журнале "Наука Полимеров" Издание Полимерная Физика, том 20, 441 - 455 (1982), дает информацию о длине последовательностей этилена и, следовательно, о распределении звеньев сомономеров внутри цепи полимеров.

Фактически этот способ дает возможность фракционировать сополимеры на основании

их способности кристаллизоваться и, следовательно, на основании последовательностей этилена между двумя ответвлениями в результате присутствия в цепи звеньев α -олефина. Чем равномернее распределение звеньев α -олефина, тем более ограничен получаемый температурный интервал, в котором элюируется полимер.

Молекулярные массы сополимеров настоящего изобретения распределяются в относительно широком интервале.

Одно показание распределения молекулярной массы дает соотношение M_w/M_n , которое для сополимеров настоящего изобретения обычно превышает 3, предпочтительно превышает 4, а более предпочтительно, превышает 5.

Дополнительную информацию о распределении молекулярной массы в сополимерах настоящего изобретения можно получить из измерения показателя плавления. В частности, величины соотношения показателей плавления F/E , где условие F включает загрузку, равную 21,6 кг, а условие E включает загрузку, равную 2,16 кг, оказываются высокими. Для величин показателей плавления E приблизительно около 0,4, величины соотношения показателей плавления F/E обычно превышают 50, предпочтительно превышают 70, а более предпочтительно превышают 100.

Полученная точка плавления сополимеров настоящего изобретения, которая является функцией типа и количества сомономеров, обычно ниже 120°C и может достигать величин ниже 100°C.

Получаемая плотность сополимеров настоящего изобретения, которая также является функцией типа и количества сомономеров, обычно ниже 0,94 г/см² и может достигать величины ниже 0,90 г/см³.

В частности, согласно другому особому признаку настоящего изобретения последнее относится к сополимеру этилена с 1-бутеном с содержанием звеньев, полученных из 1-бутена в пределах от 1 до 20 мол.%, отличающемуся тем, что

(а) процентное содержание по весу 1-бутена (1%B), определяемое углеродным ЯМР анализом (ядерно магнитным резонансом по углероду - 13), и плотность (D) сополимера отвечают следующему соотношению:

$$\%B + 285D \leq 272,$$

(б) $M_w/M_n > 3$, где M_w - среднемассовая молекулярная масса и M_n - среднечисловая молекулярная масса, обе определяемые путем гелипроникающей хроматографии.

Сополимеры согласно настоящему изобретению также отличаются низкими показателями растворимости в ксилоле при 25°C, которые обычно ниже 10 вес.% и могут достигать величины ниже 5 вес.%.

Сополимеры согласно настоящему изобретению имеют величины характеристической вязкости (η_{sp}/c), обычно превышающие 0,5 дл/г и предпочтительно превышающие 1,0 дл/г. Характеристическая вязкость может достигать 2,0 дл/г и выше.

Примерами α -олефинов формулы $CH_2=CH-CH_2R$, которые могут использоваться в качестве сомономеров в сополимерах согласно настоящему изобретению, являются

пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 4,6-диметил-1-гептен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-ейкозен и аллилциклогексан. Предпочтительно используются 1-бутен, 1-гексен или 1-октен, а более предпочтительно 1-бутен.

Примерами циклоолефинов являются циклопентен, циклогексен и норборнен.

Сополимеры могут также содержать звенья, полученные из полиенов, в частности сопряженные или несопряженные линейные или циклические диены, такие как, например 1,4-гексадиен, изопрен, 1,3-бутадиен, 1,5-гексадиен и 1,6-гептадиен.

В случае использования полиенов, отличающихся от несопряженных α,ω -диолефинов, имеющих 6 или более атомов углерода, они предпочтительно используются в количествах от 0 до 3 мол.% в качестве второго сомономера α -олефина.

Другой целью настоящего изобретения является процесс приготовления этилена, включающий реакцию полимеризации этилена в присутствии катализатора, состоящего из продукта реакции:

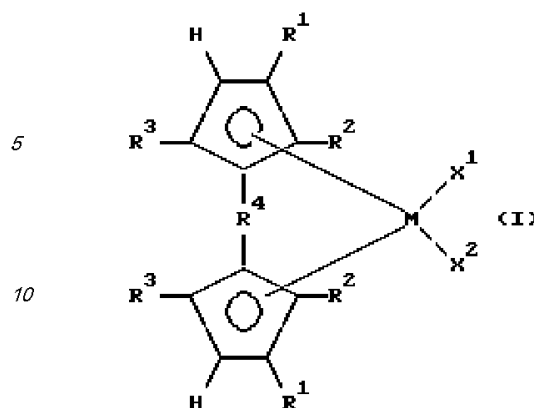
(А) смеси рацемических и мезо изомеров соединения стереожесткого металлолцена переходного металла, принадлежащего к группам III, IV или V или лантонидам в Периодической Системе Элементов, с двумя лигандами цикlopentadiенила, связанными один с другим химической мостиковой связью, и

(Б) по меньшей мере одного сокатализатора, способного активировать как рацемическую форму, так и мезо форму соединения металлоцена, выбранного из алюмоксанов и соединений, способных к образованию катиона алкилметаллоцена.

Реакция полимеризации этилена может проводиться в присутствии по меньшей мере одного сомономера, выбранного из α -олефинов формулы $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{R}$, где R линейный, разветвленный или циклический алкил радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, циклоолефинов и/или полиенов. Таким образом возможно готовить сополимеры этилена, которые являются целью настоящего изобретения.

Рацемическая форма и мезо форма соединения металлоцена присутствуют в весовом соотношении в пределах 99:1 и 1:99 соответственно.

Соединения стереожесткого металлоцена, которые могут использоваться в процессе согласно данному изобретению, имеют формулу (I):



в котором M является металлом, выбранным из Ti, Zr и Hf, замещающими атомами R¹ являются C₁-C₂₀-алкил радикалы, C₃-C₂₀-циклоалкил радикалы, C₂-C₂₀-алкенил радикалы, C₆-C₂₀-арил радикалы, C₇-C₂₀-алкиларил радикалы или C₇-C₂₀-арилалкил радикалы и могут содержать атомы Si или Ge;

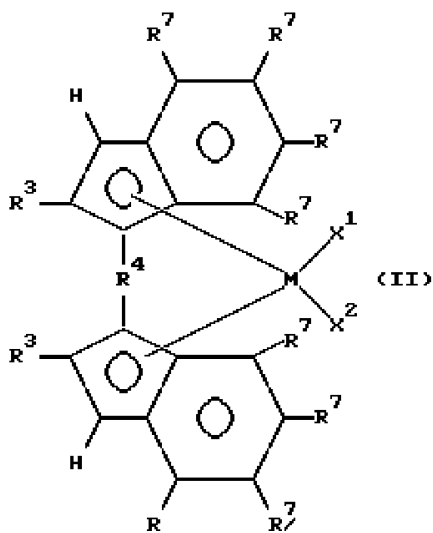
замещающими атомами R² и R³ являются атомы водорода, C₁-C₂₀-алкил радикалы, C₃-C₂₀-циклоалкил радикалы, C₂-C₂₀-алкенил радикалы, C₆-C₂₀-арил радикалы, C₇-C₂₀-алкиларил радикалы или C₇-C₂₀-арилалкил радикалы и могут содержать атомы Si или Ge;

если замещающие атомы R² отличаются от водорода, замещающие атомы R¹ и R² на том же цикlopentadiениле могут образовывать кольцо, содержащее от 5 до 20 атомов углерода;

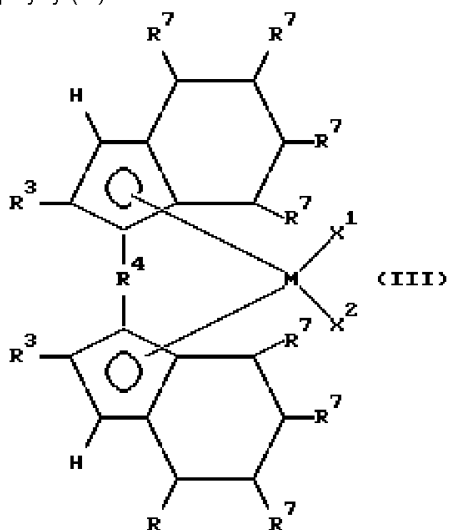
R⁴ является дивалентной группой, выбранной из (CR₂⁵)_n, (SiR₂⁵)_n, (GeR₂⁵)_n, NR⁵ или PR⁵, где замещающими атомами R⁵, которые могут быть равными или различающимися, являются C₁-C₂₀-алкил радикалы, C₃-C₂₀-циклоалкил радикалы, C₂-C₂₀-алкенил радикалы, C₆-C₂₀-арил радикалы, C₇-C₂₀-алкиларил радикалы или C₇-C₂₀-арилалкил радикалы и, если R⁴ является (CR₂⁵)_n, (SiR₂⁵)_n или (GeR₂⁵)_n, два замещающих атома R⁵ на том же атоме углерода, кремния или германия могут образовывать кольцо, содержащее от 3 до 8 атомов, при этом n является целым числом в пределах от 1 до 4, предпочтительно от 1 до 2;

замещающими атомами X¹ и X² являются атомы водорода или галогена, R⁶, OR⁶, SR⁶, NR⁶ или PR₂⁶, где замещающими R⁶, которые могут быть равными или различными, являются C₁-C₂₀-алкил радикалы, C₃-C₂₀-арил радикалы, C₂-C₂₀-алкенил радикалы, C₆-C₂₀-арил радикалы, C₇-C₂₀-алкиларил радикалы или C₇-C₂₀-арилалкил радикалы и могут содержать атомы Si или Ge.

Предпочтительными являются те соединения стереожестких металлоценов, которые имеют формулу (II)



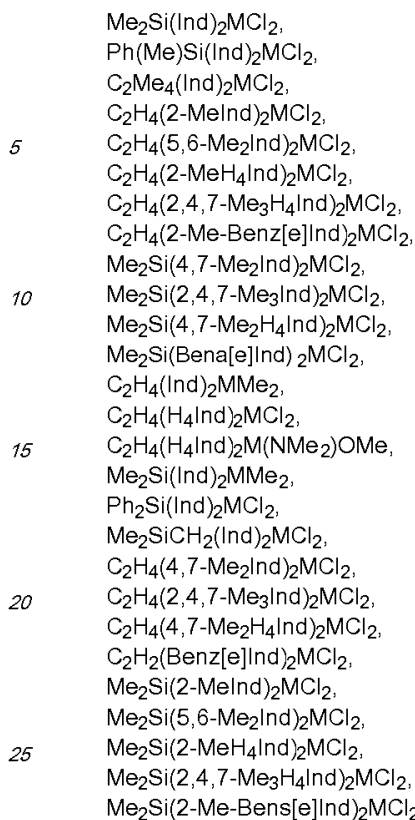
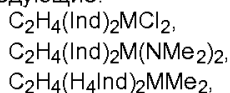
формулу (III)



где в формулах (II) и (III) M, R³, R⁴, X¹ и X² описаны выше и замещающими атомами R⁷ являются водород, C₁-C₂₀-алкил радикалы, C₃-C₁₀-циклоалкил радикалы, C₂-C₁₀-алкенил радикалы, C₆-C₁₀-арил радикалы, C₇-C₁₀-алкиларил радикалы или C₇-C₁₀-арилалкил радикалы и могут содержать атомы Si или Ge и, кроме того, два соседних замещающих атома R⁷ могут образовывать кольцо, имеющее от 5 до 8 атомов углерода.

Особенно подходящими для процесса являются те соединения стереожестких металлоценов формулы (II) или (III), в которых M является Zr, замещающими атомами R³ являются атомы водорода или C₁-C₂₀-алкил, замещающими атомами R⁷ являются группы водорода или метила, замещающими атомами X¹ и X² являются группы хлора или метила и группа R⁴ является (CH₂)₂ радикалом или Si(CH₃)₂ радикалом.

Согласно настоящему изобретению примерами металлоценов, подходящих для использования в процессе, но не ограничивающих сути, изобретения являются следующие:

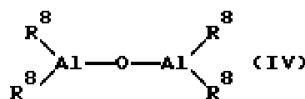


где Me - метил, Cp - цикlopentadiенил, Ind - инденил, Ph - фенил, H₄Ind - 4,5,6,7-тетрагидроинденил и M является Ti, Zr или Hf, предпочтительно Zr.

Особенно предпочтительным для использования в процессе согласно настоящему изобретению соединением металлоцена является дихлорид этилен-бис(4,7-диметил-1-инденил)циркония.

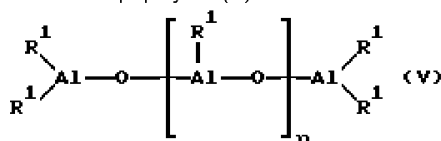
Молекулярное соотношение между алюминием алюмоксана и металлом соединения металлоцена находится в пределах от 5:1 и 10000:1 и предпочтительно в пределах приблизительно около 20:1 и приблизительно 5000:1.

Алюмоксаны, которые могут использоваться в процессе согласно настоящему изобретению, это, например, линейные, разветвленные или циклические и содержат по меньшей мере одну группу типа (IV):

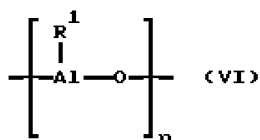


где замещающие атомы R⁸, которые могут быть равными или различными, являются R¹ или группа - O-Al(R⁸)₂ и, если надлежит, некоторые R⁸ могут быть атомами галогена.

В частности, могут быть использованы алюмоксаны формулы (V):



где n является 0 или целым числом между 1 и 40 в случае линейных соединений, или алюмоксаны формулы (VI):



где n является целым числом в пределах от 2 до 40 в случае циклических соединений.

Для использования в процессе согласно настоящему изобретению особенно подходящими являются алюмоксаны, в которых радикалы R^1 составляют группы метила, т. е. метилалюмоксаны (MAO). Они могут быть получены реакцией триметилалюминия (ТМА) с водой.

Примерами соединений, не ограничивающими сути изобретения, служащих для образования катиона алкилметаллоцена, являются соединения формулы Y^+Z^- , где Y^+ является кислотой Бронстеда, способной отдавать протон и вступать в необратимую реакцию с замещающим атомом X^1 и X^2 соединения формулы (I), а Z^- является совместимым анионом, который не координируется и способен стабилизировать активные каталитические изотопы, получаемые из реакции двух соединений, и который достаточно неустойчив, так что его можно заместить олефиновой подложкой. Предпочтителен анион Z^- состоит из одного или более атомов бора. Более предпочтителен анион Z^- является анионом формулы $BAr_4^{(-)}$, где замещающими атомами Ar, которые могут быть идентичными или различными, являются арил радикалы, такие как фенил, пентафторофенил или бис (трифторометил) фенил. Наиболее предпочтителен тетраakis-пентафторофенил борат. Кроме того, успешно могут использоваться соединения формулы BAr_3 . Соединения этого типа описаны, например, в опубликованной Международной Патентной Заявке WP 92/00333, содержание которой включается в описание настоящего изобретения в качестве ссылочного материала.

Катализаторы, используемые в процессе согласно настоящему изобретению, также могут содержать одно или более металлоорганических соединений алюминия формулы AlR_3^9 или $Al_2R_6^9$, в которых замещающие атомы R^9 , которые могут быть равными или различными, определяются как замещающие атомы R^1 или являются атомами водорода или галогена.

Примеры соединений алюминия, не ограничивающие сути изобретения, формулы AlR_3^9 или $Al_2R_6^9$, следующие:

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iEs)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$,

$AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$ и $Al_2(Et)_3Cl_3$,

где Me - метил, Et - этил, iBu - изобутил и iEs - изогексил. Предпочтительны триметил алюминий (ТМА) и триизобутилалюминий (TIBAL).

Катализаторы, используемые в процессе согласно данному изобретению, могут целесообразно применяться на инертных носителях (подложках). Они получают

отложением соединения металлоцена или его продукта реакции с сокатализатором или сокатализатора и затем соединения металлоцена на инертных носителях, таких как диоксид кремния, оксид алюминия, сополимеры стирола/дивинилбензола или полиэтилен.

Особенно подходящим классом инертных носителей, которые могут быть использованы в процессе согласно настоящему изобретению, являются пористые органические носители, которые функционализируются группами с активными атомами водорода. В особенности предпочтительны такие, в которых органический носитель является полимером стирола с частичными межмолекулярными связями. Эти носители описаны в Итальянской Патентной Заявке N M 193A 001467, содержание которой включается в описание настоящего изобретения в качестве ссылочного материала.

Получаемое таким образом твердое соединение в сочетании с дальнейшим добавлением соединения алкилалюминия как такового или прошедшего предварительную обработку водой также может использоваться в газо-фазовой полимеризации.

Процесс полимеризации этилена согласно настоящему изобретению может выполняться не только в газовой фазе, но также в жидкой фазе в присутствии инертного ароматического углеводородного растворителя, как, например, толуол, или предпочтительно в алифатическом растворителе, таком как, например, пропан или n-гексан.

Температура полимеризации обычно находится в пределах от 0 °C до 200 °C, в частности от 20 °C до 100 °C и более предпочтительно между 30 и 80 °C.

Результаты полимеризации зависят от чистоты компонента металлоцена катализатора. Соединения металлоцена, полученные процессом согласно настоящему изобретению, могут поэтому использоваться как таковые или пройти обработку очисткой.

Компоненты катализатора могут быть введены в контакт один с другим до полимеризации. Время контакта составляет от 1 до 60 минут, предпочтительно от 2 до 20 минут.

Далее следуют примеры, иллюстрирующие цели изобретения, не ограничивая его сути.

Характеристики.

Присутствие функциональных групп на носителях (подложках) подтверждает анализ методом инфракрасной спектроскопии. Количественное определение функциональных групп, содержащих активные атомы водорода, проводится газовольметрическим измерением после реакции с триэтилалюминием.

Пористость и удельные площади поверхности определяются азотным поглощением методом БЭТ с использованием прибора "Сорптоматик 1900" фирмы Карло Эрба и ртутной порозиметрией с использованием порозиметра 2000 фирмы Карло Эрба.

Характеристическая (собственная) вязкость (х.в.) измеряется в тетралине при температуре 135 °C.

Показатель (индекс) плавления (ПП) измеряется в следующих условиях:

- условие E (I_2 по стандарту Американского общества по испытанию материалов: ASIM D-1238) при температуре 190°C с загрузкой 2,16 кг;

- условие F (I_{21} по стандарту Американского общества по испытанию материалов: ASTM D-1238) с загрузкой 21,6 кг;

- соотношение текучести расплава (СТР) равно соотношению F/E.

Содержание звеньев сомомера в сополимерах определяется анализом ядерно-магнитного резонанса по углероду-13 с помощью прибора Брукера (200 МГц) с использованием в качестве растворителя $C_2D_2Cl_4$ при температуре 110°C.

Соотношение мезо формы и рацемической формы для соединения металлоцена определяли анализом ядерно-магнитного резонанса по водороду - 1, (ЯМР), проводимом в $CDCl_3$ при температуре 25°C, принимая в качестве опорного сигнала $CDCl_3$ при 7,25 частей на миллион. Максимальный предел мезо формы составляет 2,54 частей на миллион, а максимальным пределом рацемической формы является 2,72 частей на миллион. Из соотношения площадей этих предельных количеств получали соотношение мезо и рацемической форм.

Абсолютная плотность определяется погружением образца экструдированного сополимера в колонку с градиентом плотности в соответствии с методом ASTM D-1505.

Очевидная объемная плотность (ООП) определялась методом DIN 53194 (немецкий промышленный стандарт).

Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на приборе "DSC-7" фирмы Перкин Элмер Ко лтд следующим образом. Около 10 мг образца нагревают до 180°C при скорости сканирования 10 °C/мин, образец выдерживают в течение 5 минут при температуре 180°C и затем охлаждают при скорости сканирования, равной 10 °C/мин. Второе сканирование затем проводится таким же порядком, как первое. Для отчета берутся показатели, которые получены во втором сканировании.

Растворимость в ксилоле при 25°C определялась следующим образом. Около 2,5 г полимера и 250 мл ксилола помещают в колбу, снабженную охладителем и дефлегматором, и держат под защитным слоем азота. Затем нагревают до 135°C при помешивании приблизительно в течение 60 минут. Состав оставляют остывать до 25 °C, не прекращая помешивания, затем фильтруют и после испарения растворителя из фильтрата до достижения постоянного веса получают массу растворимого материала.

ФТПЭ анализы проводились с использованием прибора, снабженного двумя колонками из нержавеющей стали, имеющими внутренние размеры 800x26 мм, которые соединены одна с другой Y-образным спаем и имеют донную прокладку из мелких стеклянных шариков, покрытых силаном. Образец растворяется в О-ксилоле (стабилизированном 0,03 вес. % антиокислителя Ирганокс 1010) в

концентрации 7,5 мг/мл при температуре 140 °C. Получаемый раствор загружают в колонки с температурой 125°C и затем охлаждают в следующей последовательности: 125-90°C через 30 минут, 90 - 10°C через 14 часов. После охлаждения проводится продолжительное элюирование О-ксилолом со скоростью 10 мл/мин, при этом фракции отбираются каждые 20 минут. В процессе элюирования температура колонки медленно поднимается от 10°C до 103°C со скоростью 0,15°C/мин и затем от 103°C до 125°C со скоростью 2,2 °C/мин.

Приготовление носителей.

Полистирол

Водный раствор, состоящий из:

- 11 л дистиллированной воды,
- 400 мл 5% по весу водного раствора ROAGIT SVM (Pohm),

- 55,5 г PPOLIT C10 (Caffaro),

- 11 г хлорида натрия,

вводили в атмосферу азота в стеклянный реактор емкостью 30 л, снабженный термометром, дефлегматором, стержневой мешалкой и системой термоконтроля.

Раствор мешали (350 оборотов в минуту) в течение часа при комнатной температуре и затем вводили органический раствор, состоящий из

- 5,55 л n-октана,

- 1,85 л толуола,

- 1,55 л стирола,

- 2,55 л 64% дивинилбензола в этилвинилбензоле и

- 74 г 75% дибензоил пероксида в воде.

Температура реактора доводилась до 80 °C в течение 1 часа, поддерживалась в течение 8 часов и затем снова понижалась до комнатной температуры. Полученный продукт многократно промывали дистиллированной водой, затем проводили извлечение метанолом при 50°C и затем сушку при 100 °C при остаточном давлении 1 мм ртутного столба. Это дало 2,7 кг продукта микросфероидной морфологии, имеющего следующие характеристики:

Удельная поверхность: 370 м²/г (БЭТ), 126 м²/г (рт.ст.).

Пористость: 1,74 мл/г (БЭТ), 1,92 мл/г (рт.ст.).

Средний радиус пор: 94 Å (ангстрем) (БЭТ), 305 Å (рт.ст.).

Распределение размера частиц (РРЧ):

0,8% > 300 мкм;

2,2% 300 - 250 мкм;

7% 250 - 180 мкм;

10,5% 180 - 150 мкм;

73,2% 150 - 106 мкм;

5,5% 106 - 75 мкм;

0,8% < 75 мкм.

Приготовление функционализированного носителя (AI)

(а) Ацилирование.

300 мл дисульфида углерода и 30 г полистирола вводили в условиях азотной атмосферы в стеклянный реактор емкостью 750 мл, снабженный термометром, дефлегматором, стержневой мешалкой и системой термоконтроля. После установления постоянной температуры 12 °C добавляли 66 г (0,49 мол) предварительно

измельченного AlCl_3 и затем в течение 1 часа 32 мл свежедистиллированного CH_3COCl . Температуру затем поднимали до 25°C и поддерживали в течение 6 часов при помешивании.

Смесь затем перемещали при постоянном помешивании в 3-литровую колбу, содержащую смесь около 1 кг измельченного льда и 300 мл HCl (37%) и затем мешали еще 30 минут. Продукт, восстановленный после фильтрации, был многократно промыт дистиллированной водой и затем ацетоном и, в самом конце, метанолом. После сушки получили 34 г продукта сфероидальной морфологии. Анализ методом инфракрасной спектроскопии показал полосу, находящуюся в центре на 1685 см^{-1} , характерную для карбонила.

(б) Восстановление.

15,2 г ацетилированного полимера, полученного согласно процессу (а), 100 мл диоксана, 100 мл дистиллированной воды и 15 г NaBH_4 вводили в стеклянный реактор емкостью 500 мл, оборудованный термометром, дефлегматором и стержневой мешалкой. Смесь непрерывно мешали в течение 50 часов при температуре 25°C и затем дополнительно добавляли еще 4 г NaBH_4 , продолжая мешать 70 часов. Полимер, восстановленный после фильтрации, многократно промывали дистиллированной водой, затем ацетоном и, наконец, метанолом. После сушки было восстановлено 13,4 г продукта сфероидальной морфологии. Инфракрасная спектроскопия показала уширенную полосу в центре на 3440 см^{-1} , характерную для гидроксила, в то время как полоса карбонила на 1685 см^{-1} значительно уменьшилась по сравнению с полосой полимера, полученного в процессе (а). Содержание гидроксильной группы, определяемое газо-волюметрическим титрованием с триэтилалюминием оказалось 3,3 мм.экв на грамм полимера.

Приготовление функционизированного носителя (А2)

(а) Ацилирование.

4300 мл хлорида метилена и 225 г полистирола вводили в реактор емкостью 6 литров, оборудованный механической мешалкой и системой термостата. Смесь охлаждали до 10°C и быстро добавляли 580 г предварительно измельченного AlCl_3 . Поддерживая внутреннюю температуру в пределах 10°C , по каплям добавляли 230 мл ацетил хлорида в течение 1 часа. Реакционную смесь постоянно мешали при температуре 25°C еще 24 часа. Затем смесь осторожно выливали в суспензию, состоящую из 2160 мл дистиллированной H_2O , 2160 мл льда и 2160 мл 37% раствора HCl . После того, как прекратили добавление, продолжали мешать еще 30 минут и твердый остаток затем отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой, затем ацетоном и в конце метанолом. Полученный продукт сушили при 60°C ; было восстановлено 260 г продукта. Инфракрасная спектроскопия показала полосу, находящуюся по центру на 1680 см^{-1} , принадлежащую карбонильной группе.

(б) Восстановление.

1060 мл метанола и 260 г ацилированного

полимера, полученного согласно процессу (а), вводили в 3-литровую колбу, оборудованную механической мешалкой, термометром и системой термостата. Поддерживая температуру суспензии в пределах ниже 35°C , в течение двух часов подавали раствор, состоящий из 138 г NaBH_4 , 170 мл NaOH (20%) и 1060 мл дистиллированной воды. Смесь оставляли для реакции в течение 48 часов при температуре 25°C и затем медленно добавляли 260 мл ацетона для разрушения избытка NaBH_4 . Полимер отфильтровывался и многократно промывался в таком порядке: дистиллированной водой, ацетоном, метанолом и ацетоном. Продукт сушили в вакууме при 60°C в течение 24 часов. Было восстановлено 234 г продукта. Анализ методом инфракрасной спектроскопии показал расширенную полосу, находящуюся в центре на 3440 см^{-1} , в то время как полоса карбонила исчезла. Содержание гидроксильной группы определялось газо-волюметрическим титрованием с триэтил-А, давая 1,9 мм.экв. на грамм полимера. Частицы сферической формы имели средний размер 150 мкм со следующими характеристиками площади поверхности и пористости: $327\text{ м}^2/\text{г}$ и $0,7\text{ мл/г}$ со средним диаметром пор 43 ангстрем и $144\text{ м}^2/\text{г}$ и $1,53\text{ мл/г}$ при порах

212 $\text{\AA}$ (ангстрем) (рт. ст.) (пользовались порозиметром "Сорптоматик 1900" БЭТ).

Приготовление каталитических компонентов

Дихлорид рац/мезо - этилен-бис(4,7-диметил-инденил)циркония.

(а) Приготовление 4,7-диметилиндена
Синтез проводился в соответствии со способом, описанным в "Органометаллика" 1990, 9, 3098" (54% выхода на р-ксилоле).

(б) Приготовление 1,2-бис(4,7-диметил-3-инденил)этана.

38,2 г (265 ммол) 4,7-диметилиндена растворили в 350 мл тетрагидрофурана и температуру раствора доводили до 0°C . Более 2,5 часа по каплям добавляли 165 мл п-бутиллития (1,6 М в гексане, 264 ммол). После достижения комнатной температуры, продолжая мешать раствор в течение 4 часов, получили ярко-красный раствор 4,7-диметилиндениллития. Раствор охладили до -70°C и обработали подаваемым по капле в течение 35 минут 25,3 г 1,2-диформозтана (135 ммол) в 15 мл тетрагидрофурана. После возвращения к комнатной температуре получили чистый желтый раствор, к которому добавили воду. Органическая фаза была собрана и высушена над Na_2SO_4 . Затем в вакууме испаряли растворитель, после чего получили 20 г продукта (выход 48%).

(в) Приготовление дихлорида рац/мезо-этилен-бис (4,7-диметил-1-инденил)циркония (В1).

Суспензию из 10 г 1,2-бис(4,7-диметилинденил) этана (31,8 ммол) в 80 мл тетрагидрофурана добавляли посредством канюли в раствор 2,82 г KH (70,3 ммол) в 160 мл тетрагидрофурана при постоянном помешивании. После прекращения выделения водорода полученный коричневый раствор был отделен

от избытка КН. Этот раствор и раствор 12 г $ZrCl_4(THF)_2$ (31,8 ммол) в 250 мл тетрагидрофурана по каплям добавляли в течение 3 часов посредством канюли в колбу, содержащую 50 мл тетрагидрофурана, при быстром помешивании. Получился желтый раствор и осадок. После удаления растворителя в вакууме желто-оранжевый остаток (смесь рацемических и мезо изомеров в соотношении 2,33:1 в соответствии с водородным ЯМР анализом) был подвергнут извлечению с CH_2Cl_2 до тех пор, пока весь оранжевый продукт полностью не растворился. Желтое твердое вещество (1,7 г) оказалось единым стереоизомером, а именно мезо изомером (выход 11,3%). После испарения CH_2Cl_2 из оранжевого раствора получили 4,9 г желто-оранжевого твердого вещества, соответствующего смеси 93,7% рацемического изомера и 6,3% мезо изомера, как определил водородный ЯМР анализ.

(г) Приготовление дихлорида рац/мезо-этилен-бис-(4,7-диметил-1-инденил) циркония (B2).

Продолжили процесс (в), но извлечение с CH_2Cl_2 продолжали до тех пор, пока не получили 5,1 г желто-оранжевого твердого вещества, соответствующего смеси 90,6% рацемического изомера и 9,4% мезо изомера, как определил водородный ЯМР анализ.

(д) Приготовление дихлорида рац-этилен-бис (4,7-диметил-1-инденил) циркония (B3).

1,0 г твердого продукта, полученного в процессе (г), был подвергнут рекристаллизации от толуола при $-20^\circ C$. 0,3 г кристаллов оранжевого цвета были разделены и было обнаружено, что они состоят из чистого дихлорида рац-этилен-бис (4,7-диметил-1-инденил) циркония, как определил анализ ядерно магнитного резонанса по водороду (ЯМР).

Дихлорид этилен - бис (инденил)гафния/циркония.

(а) Приготовление 1,2-бисинденилэтана.

Было продолжено приготовление, описание которого дает Дж. Ивен в Журнале Американского Химического Общества, 1987, 109, 6544.

50,8 г индена (437 ммол) растворили в условиях инертной атмосферы в 500 мл тетрагидрофурана в 2-литровой колбе с двумя горлышками и охлаждадали до температуры $-78^\circ C$. Медленно (в течение часа) по каплям добавляли 175 мм п-бутиллития (2,5 М в гексане, 437,5 ммол). Давали смеси нагреться до комнатной температуры и мешали еще 4 часа. Охлаждали ее до $-78^\circ C$ и по каплям (в течение 20 минут) добавляли 40,42 г 1,2 - дибромозтана (215 ммол), растворенного в 100 мл тетрагидрофурана. По окончании добавления температуру доводили до $50^\circ C$ продолжали мешать 12 часов, затем смесь остывала до комнатной температуры, после чего добавляли 20 мл воды. Органическую фазу высушивали и остаток извлекали пентаном. Испарение в вакууме дало 28,65 г продукта (выход 51,6%).

(б) Приготовление дихлорида этилен - бис (инденил) гафния/дихлорида этилен - бис (инденил) циркония.

7,13 г (27,8 ммол) 1,2-бисинденилэтана и 50 мл ангидридного тетрагидрофурана

помещали в колбу емкостью 250 мл с двумя горлышками. Желтый раствор охлаждадали до $-78^\circ C$ и добавляли 34,5 мл п - бутиллития (1,6 М в гексане, 55,2 ммол). Это дало красновато-коричневый раствор, который нагревался с обратным холодильником в течение 1 минуты и затем оставался остывать до комнатной температуры.

8,84 г ангидридного $HfCl_4$ (27,6 ммол) помещали в колбу с четырьмя горлышками, снабженную охладителем, и растворяли при температуре $-180^\circ C$ в 70 мл тетрагидрофурана. Затем раствор нагревали с обратным холодильником в течение 30 минут, получая коричнево-лиловую суспензию, которую оставляли остывать до температуры окружающей среды, энергично мешая.

Добавляли раствор соли лития бисинденилэтана приблизительно через 2 минуты и продолжали мешать еще 2 часа и 30 минут. Полученный раствор становился коричнево-желтого цвета. Барботирование в газообразном HCl дало желто-оранжевую суспензию. Растворитель удаляли в вакууме, добавляли 100 мл этилового эфира и оставляли смесь на ночь при температуре $0^\circ C$. Остаток отфильтровывали от эфирного раствора, сушили в вакууме и извлекали с 100 мл метилен хлорида. Затем раствор концентрировали до 30 мл, заставляя желтые микрокристаллы выпасть в осадок, который отфильтровывался.

Это дало 1,15 г продукта, который, как показал водородный ЯМР анализ, состоял из 96% дихлорида этилен-бис (инденил) гафния и 4% дихлорида этилен - бис (инденил) циркония.

Метилалюмоксан (MAO). Использовали коммерческий продукт фирмы Шеринг (теперь Уитко MW1400) в виде 30% по весу раствора в толуоле. После удаления испаряющихся фракций в вакууме полукристаллический материал дробили до получения белого порошка, который затем обрабатывали в вакууме (0,1 мм ртутного столба) в течение 4 часов при температуре $40^\circ C$.

Триизобутилалюминий (TIBAL). Использовали коммерческий продукт (Шеринг, теперь Уитко) в виде 20% весового - объемного раствора в гексане.

Полимеризации.

Все процессы приготовления катализаторов выполнялись в атмосфере ангидридного азота.

Пример 1.

(а) Приготовление катализатора на носителе (подложке).

100 мл ангидридного толуола и 5,2 г носителя (A1) помещали в стеклянный реактор емкостью 350 мл, снабженный термометром, обратным холодильником, стержневой мешалкой и системой термоконтроля. 30 мл метилалюмоксана (MAO) в 1 М растворе толуола (157 мг A1/г носителя) добавляли в течение 40 минут в смесь при постоянной температуре $-5^\circ C$, непрерывно мешая. Реакция продолжалась в течение 1 часа при температуре $-5^\circ C$, затем в течение часа при температуре $0^\circ C$, в течение 1 часа при температуре $30^\circ C$ и затем в течение 4 часов при температуре $80^\circ C$. После охлаждения до $25^\circ C$ твердый остаток отфильтровывали и промывали 100

мл толуола и снова диспергировали в 100 мл толуола. Затем охлаждали до 0°C и через 55 минут добавляли 50 мл раствора толуола, содержащего 224,2 мг смеси дихлорида рац/мезо - этилен - бис (4,7 - диметил-инденил) циркония (B1) (8,3 мг Zr/г носителя). Температура доводилась до 30°C и смесь мешали еще в течение 2 часов. После этого получалась суспензия красноватого цвета, которой давали отстаиваться, в результате чего получали осадок и бесцветный раствор, который сливали сифоном. Осадок многократно промывался ангидридным толуолом и затем сушился в вакууме. Было восстановлено 7,0 г продукта микросфероидной морфологии, имеющего следующий состав по весу: 9,6% Al, 0,7% Cl, 0,44% Zr.

(б) Полимеризация.

Стальной автоклав емкостью 2,5 л, снабженный стержневой мешалкой с магнитным приводом, манометром, температурным индикатором, системой подачи катализатора, линиями подачи мономера и термостатированной рубашкой, очистили промывкой пропаном при температуре 70°C, в промытый сосуд при температуре окружающей среды вводили 5 ммол триизобутилалюминия (TIBAL) в 5 мл гексана, 1260 мл пропана и этилен, 1 - бутен и водород в количествах, указанных в таблице 1, и реактор нагревали до 45°C.

Суспензию катализатора приготавливали в пробирке (типа Шленской пробирки) со сливным краном в дне. Последовательно при температуре 25°C вводили 5 ммол триизобутилалюминия в 5 мл гексана и затем 92 мг катализатора на носителе, полученного процессом (а).

Реагенты оставляли в контакте в течение 5 минут, и затем суспензию вводили в автоклав под избыточным давлением этилена.

Температуру затем доводили до 50°C и поддерживали постоянной в течение всего процесса полимеризации. Полное давление сохранялось постоянной подачей смеси этилена/1-бутена в молярном соотношении, равном 18. Полимеризации остановили введением 0,6 л СО в автоклав после охлаждения до 30°C.

Затем реактор оставляли для медленной дегазации, а полученный полимер сушили при температуре 60°C в вакууме.

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, указаны в таблице 2.

Пример 2.

(а) Приготовление катализатора на носителе.

300 мл толуола и 30,2 г носителя (A2) вводили в реактор с термостатированной рубашкой емкостью 750 мл, снабженный стержневой мешалкой, термометром, обратным холодильником и системой термоконтроля.

Температуру суспензии поддерживали при помощи термостатического регулирования равной -10°C и через 70 минут добавляли 200 мл раствора 0,9 М метилалюмоксана (MAO) (160 мг Al/г носителя). Смесь в течение 60 минут держали при температуре -10°C, еще 60 минут при 0°C и еще 60 минут при температуре 30°C и 240 минут при

температуре 80°C. Суспензию фильтровали при 50°C и промывали два раза 200 мл ангидридного толуола и затем сушили в вакууме. Восстановили 66,8 г сфероидальных частиц, содержащих 7,5% по весу Al и 27,0% по весу растворителя.

100 мл ангидридного толуола и 4,9 г полученных сфероидальных частиц вводили в реактор с рубашкой емкостью 350 мл, снабженный стержневой мешалкой, термометром, обратным холодильником и системой термоконтроля.

Суспензию охлаждали до 0°C и через 30 минут добавляли 30 мл раствора толуола, содержащего 0,1 г смеси дихлорида рац/мезо - этилен - бис (4,7 - диметил - инденил) циркония (B1) (6,1 мг Zr/г носителя).

Суспензию оранжево-красного цвета мешали еще 3 часа при 30°C. После отделения от твердого материала жидкость фильтровали и остаток промывали 2 раза в 100 мл толуола и два раза в 100 мл гексана и затем высушивали в вакууме при 25°C. Восстановили 3,6 г продукта микросфероидальной морфологии, имеющего следующий состав по весу: 8,7% Al, 0,98% Cl, 0,36% Zr.

(б) Полимеризация.

Процесс, описанный в разделе (б) примера 1, был продолжен, используя 105 мг катализатора на носителе, полученного в процессе (а).

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, указаны в таблице 2.

Примеры 3.

(а) Приготовление катализатора на носителе.

Процесс, описанный в разделе (а) примера 2, был продолжен, но с использованием 9,6 мг Zr/г носителя. Восстановили 3,3 г продукта микросфероидальной морфологии, имеющего следующий состав по весу: 8,6% Al, 1,05% Cl, 0,44% Zr.

б) Полимеризация.

Процесс, описанный в разделе (б) примера 1, продолжали, используя 106 мг катализатора на носителе, полученного в процессе (с).

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, указаны в таблице 2. Результат ФТПЭ анализа указан в фиг. 1.

Пример 4.

(а) Приготовление катализатора на носителе.

Процесс, описанный в разделе (а) примера 2, продолжили, но с использованием смеси дихлорида рац/мезо - этилен (4,7 - диметил - инденил) циркония (B2) (7,8 мг Zr/г носителя) вместо смеси (B1). Восстановили 5,4 г продукта микросфероидальной морфологии, имеющего следующий состав по весу: 8,1% Al, 1,09% Cl, 0,44% Zr.

(б) Полимеризация.

Процесс, описанный в разделе (б) в примере 1, продолжили, используя 267 мг катализатора на носителе, полученного процессором (а).

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, относящиеся к полимеру, указаны в таблице 2.

Пример 5.

Процесс, описанный в разделе (б) примера 1, продолжили, но в отсутствие триизобутилалюминия с использованием метилалюмоксана (4,2 ммол Al) и 0,5 мг смеси (B1) для приготовления катализатора.

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, относящиеся к полимеру, указаны в таблице 2.

Пример 6.

Процесс предыдущего примера продолжали, но с использованием 0,1 ммол метилалюмоксана и добавив 5 ммол триизобутилалюминия в автоклав.

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, относящиеся к полимеру, указаны в таблице 2.

Примеры 7-8 (для сравнения).

Продолжали процесс примера 5, но в присутствии метилалюмоксана с использованием 2,1 ммол триизобутилалюминия и 1,0 мг металлоцена (B3). Затем в автоклав добавили 1,05 ммол H_2O .

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, относящиеся к полимеру, указаны в таблице 2.

Пример 9 (для сравнения).

Процесс примера 5 продолжали, используя 4,7 ммол метилалюмоксана, и вместо смеси (B1) использовали 1,0 мг смеси, состоящей из 96% дихлорида этилен - бис (инденил) гафния и 4% дихлорида этилен - бис (инденил) циркония.

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, указаны в таблице 2. Результат ФТПЭ анализа указаны в фиг. 2.

Пример 10.

Процесс, описанный в разделе (б) в примере 1, продолжили, но выполняя реакцию полимеризации при температуре 70 °C с использованием 0,95 л ангидридного гексана вместо пропана и 42 мг катализатора на носителе, полученного в разделе (а) примера 3.

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, указаны в табл. 2.

Пример 11.

Процесс предыдущего примера продолжали, но при этом выполняя реакцию полимеризации при температуре 80°C и используя 16,4 кг катализатора на носителе.

Условия полимеризации указаны в табл. 1, а данные, относящиеся к полимеру, указаны в табл. 2.

Пример 12.

(а) Приготовление катализатора на носителе.

Процесс, описанный в разделе (а) примера 2, продолжали, но используя смесь дихлорида рац/мезо - этилен - бис (4,7 - диметил - инденил) циркония (B2) (7,8 мг Zr/г носителя) вместо смеси (B1). Восстановили 5,4 г продукта микросфероидальной морфологии, имеющего следующий состав по весу: 8,1% Al, 1,09% Cl, 0,44% Zr.

(б) Полимеризация.

Стальной автоклав емкостью 2,5 литра, оборудованный стержневой мешалкой с магнитным приводом, манометром, термометром, системой подачи катализатора, линией подачи мономера и

термостатированной рубашкой, очистили, промыв пропаном при температуре 70°C.

При температуре окружающей среды ввели 280 мл ангидридного 1-гексана (дистиллированного над $LiAlH_4$), 5 ммол триизобутилалюминия в 5 мл гексана, 640 мл пропана и мономер в количествах, указанных в таблице 1, и реактор затем нагревали до 55°C.

Приготовили отдельно суспензию катализатора добавлением в пробирку с выходным отверстием в днище 5 ммол триизобутилалюминия в 5 мл гексана и 190 мг катализатора на носителе, полученного процессором (а) при температуре 25°C.

Компоненты оставили в контакте на 5 минут при температуре окружающей среды прежде чем они были введены в автоклав под избыточным давлением этилена.

Температуру подняли до 60 °C и поддерживали постоянной по мере прохождения полимеризации. Полное давление поддерживалось на постоянном уровне в течение процесса непрерывной подачи этилена.

Полимеризацию остановили введением 0,6 л CO в автоклав, после чего быстро остудили до 30°C. Реактор оставили для медленной дегазации и полученный полимер сушили при 60°C в вакууме.

Условия полимеризации показаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, показаны в таблице 2. Результат ФТПЭ анализа показан в фиг. 3.

Пример 13.

(а) Приготовление катализатора на носителе.

Процесс, который продолжали, был описан в разделе (а) примера 12, но с использованием 12,2 мг Zr/г носителя.

Восстановили 5,6 г продукта микросфероидальной морфологии, имеющего следующий состав по весу: 9,3% Al, 1,03% Cl, 0,51% Zr.

(б) Полимеризация.

Процесс, описанный в разделе (б) примера 12, продолжили, но с использованием 132 мг катализатора на носителе, полученного процессом (а).

Условия полимеризации указаны в таблице 1, а данные, касающиеся полимера, указаны в таблице 2.

Пример 14.

Стальной автоклав емкостью 2,5 л, снабженный стержневой мешалкой с магнитным приводом, манометром, температурным индикатором, системой подачи катализатора, линиями подачи мономера и термостатированной рубашкой, чистили промыванием этиленом при 70°C.

В автоклав вводили 5 ммол триизобутилалюминия в 1070 мл гексана при температуре окружающей среды и после нагревания до 70°C и нагнетания этилена под давлением 16,8 бар вводили водород под давлением 1,73 бар. Затем автоклав охлаждали до 65°C.

Суспензию катализатора приготовили в пробирке (типа Шленской пробирки) со сливным краном в дне. Затем последовательно при температуре 25°C вводили 5 ммол триизобутилалюминия в 5 мл гексана и затем 500 мг катализатора на носителе, полученного процессом (а) примера

13. Компоненты оставались в контакте в течение 5 минут, и суспензию затем вводили в автоклав под избыточным давлением этилена.

Температуру повышали до 70°C и полное давление поддерживали на постоянном уровне непрерывной подачей этилена. По прошествии 100 минут полимеризацию прекращали охлаждением до 30°C и введением 0,6 л CO.

Полимерную суспензию фильтровали и полученный полимер высушивали в печи при 60°C в вакууме. Это дало 440 г сфероидальных гранул, имеющих следующие характеристики:

показатель (индекс) плавления $E(I_2) = 0,34$
соотношение текучести расплава = 84
абсолютная плотность = 0,9623 г/мл
очевидная объемная плотность = 0,35 г/мл
 $TM=134^\circ C$

Формула изобретения:

1. Сополимер этилена с сомономером, выбранным из α -олефинов формулы $CH_2 = CH - CH_2R$, где R - водород или линейный алкил радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, с содержанием звеньев этилена от 80 до 99 мол.% и содержанием звеньев указанного сомономера от 1 до 20 мол.%, отличающийся тем, что при фракционировании температуроповышающим элюированием, по меньшей мере, 90 вес. % сополимера элюирует в температурном интервале до 50°C, а отношение среднечисловой молекулярной массы (M_n) к среднечисловой молекулярной массе (M_w), определяемых методом гелепроникающей хроматографии (M_w/M_n), превышает 3.

2. Сополимер этилена по п.1, отличающийся тем, что величина соотношения показателя плавления (F/E) превышает 100, где F соответствует нагрузке, равной 21,6 кг, а E соответствует нагрузке, равной 2,16 кг.

3. Сополимер этилена по п.1 или 2, отличающийся тем, что он имеет плотность менее 0,94 г/см³.

4. Сополимер этилена по п.1 или 2, отличающийся тем, что он имеет растворимость в ксилоле менее 10% по весу при 25°C.

5. Сополимер этилена по п. 1 или 2, отличающийся тем, что в качестве сомономера использован 1-бутен.

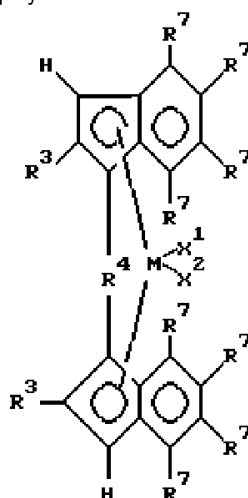
6. Сополимер этилена с 1-бутеном с содержанием звеньев 1-бутена от 1 до 20 мол.%, отличающийся тем, что процентное содержание по весу 1-бутена (%B), определяемое методом ядерно-магнитного резонанса по углероду-13, и плотность (D) сополимера отвечает следующему соотношению: $\% B + 285 D \leq 272$, а отношение $M_w/M_n > 3$, где M_w и M_n определены ранее.

7. Способ сополимеризации этилена с сомономером, выбранным из α -олефинов формулы $CH_2 = CH - CH_2R$, где R - водород или линейный алкил радикал, имеющий от 1

до 20 атомов углерода, в присутствии катализатора, представляющего собой продукт реакции смеси рацемических и мезоизомеров соединения стереожесткого металлоцена переходного металла IV В группы Периодической системы элементов с двумя лигандами циклопентадиенила, соединенных между собой химической мостиковой связью, и, по меньшей мере, одного сокатализатора, способного активировать как рацемическую форму, так и мезоформу соединения металлоцена, выбранного из алумосилоксанов и соединений, способных к образованию катиона алкилметаллоцена, отличающийся тем, что получают сополимер по п.1.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что рацемическая форма и мезоформа соединения металлоцена присутствуют в пределах от 99:1 до 1:99.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что соединение металлоцена представлено формулой



где M - металл, выбранный из группы, содержащей титан, цирконий и гафний;

R³ - атом водорода;

R⁴ является дивалентной группой, выбранной из $(CR_2^5)_n$, где замещающими атомами R⁵ являются атомы водорода; n является целым числом в пределах от 1 до 2, замещающими атомами X¹ и X² являются атомы галогена;

R⁷ - водород, C₁ - C₁₀ - алкил радикалы.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что используемым соединением металлоцена является дихлорид

этилен-бис(4,7-диметил-1-инденил)циркония.

11. Способ по п.7, отличающийся тем, что в качестве сокатализатора используют метилалюмоксан.

12. Способ по п.7, отличающийся тем, что используют катализатор, нанесенный на инертный носитель.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что используют пористый органический носитель с функциональными группами, содержащими активные атомы водорода.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что используют полимер стирола с частичными межмолекулярными связями.

Т а б л и ц а I

Пример	I- бутен (мл)	этилен (бар)	H ₂ (бар)	время (мин)	выход (г)	активность (кг/г Zr/ч.)
I	285	16,5	0,05	154	136	131,0
2	165	15,9	0,11	120	132	125,7
3	164	15,9	0,11	120	252	237,7
4	170	16,4	0,55	136	604	186,0
5	363	16,7	0,3	120	130	676,2
6	164	16,0	0,1	120	46	239,3
7 срав.	370	16,8	0,38	120	350	910,3
8 срав.	500	10,6	0,31	120	127	330,3
9 срав.	117	17,6	0,2	120	63	90,7
10	204	31,1	0,13	120	200	538,5
11	210	33,5	0,11	120	68	471,1
12	280 *	14,5	0,37	120	629	371,5
13	280 *	14,6	0,56	240	335	86,3

*I - гексен

СТР - соотношение текучести
расплава

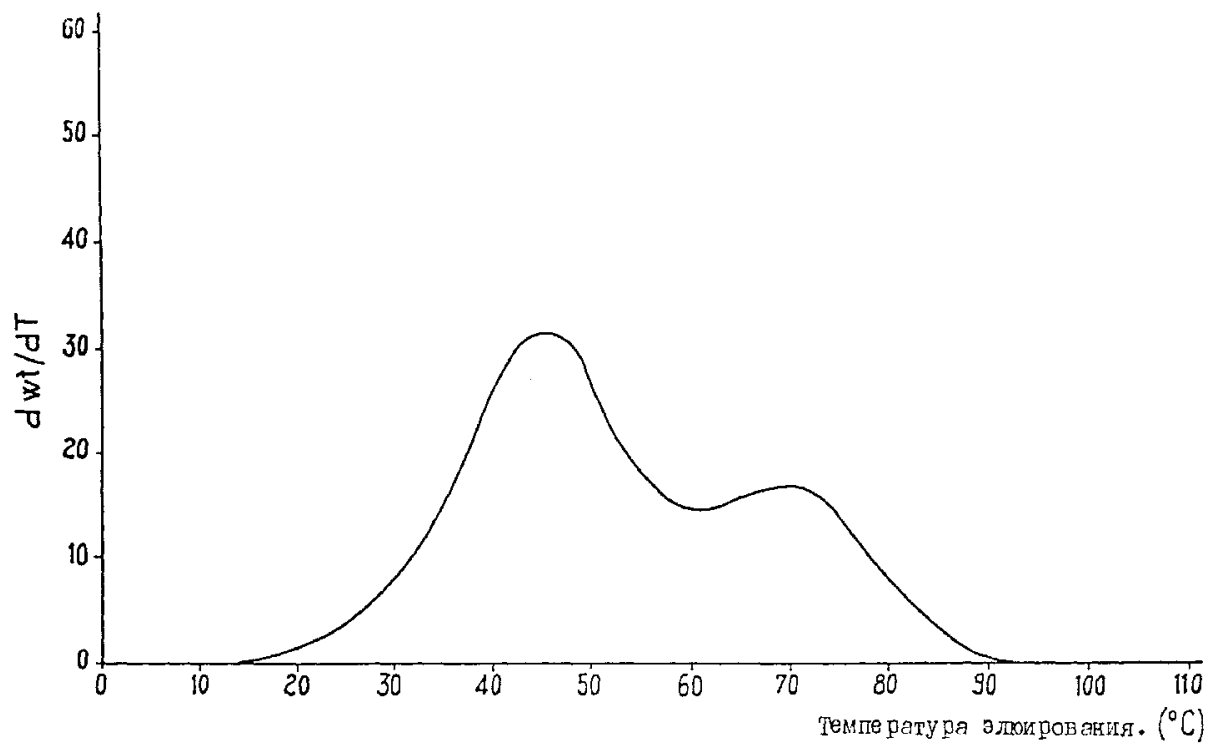
Таблица 2

ДСК - дифференциальная сканирующая
калориметрия

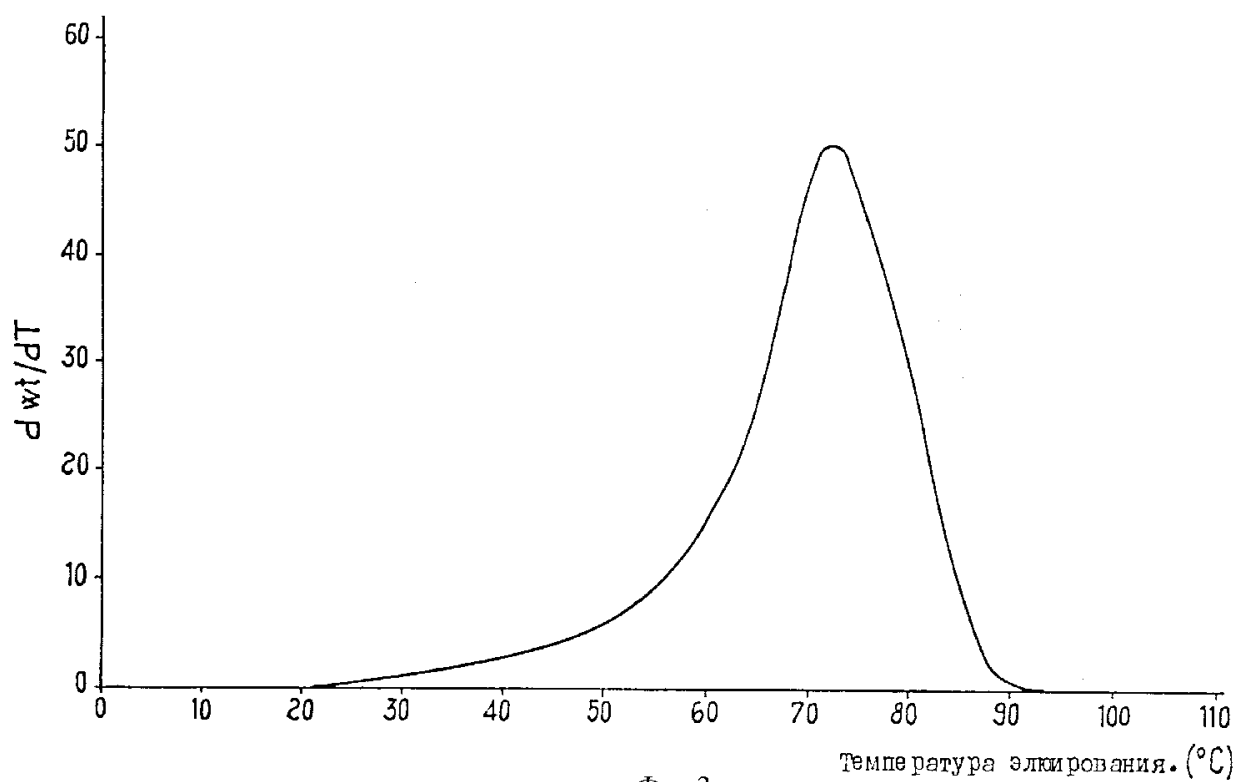
Пример	$[\eta]$ дл/г	Показатель плавления			I- бутен (% по весу)	Плотность г/мл	ДСК		M_w/M_n	$\Phi_{ПЭ}$ ($^{\circ}\text{C}/90\%$ полимер)	χ_{SRT} (% по весу)
		I_2 (г/10 мин)	I_{2I} (г/10 мин)	СТР			T (II) ($^{\circ}\text{C}$)	A H _T (Дж/г)			
I	1,9	н.О.	3,37	-	11,5	0,9062	- 98	71	5,8	40	1,8
2	1,53	0,1	18,8	145	9,0	0,9158	105	105	8,1	н.О.	1,6
3	1,49	0,2	30,1	188	9,8	0,9145	102	106	6,4	35	4,4
4	1,40	0,4	60,8	169	9,0	0,9177	107	80	6,9	н.О.	3,4
5	2,11	0,4	32,1	73	10,7	0,9140	96	94	4,2	45	5,4
6	2,01	0,77	44,3	58	8,2	0,9210	110	111	4,9	40	1,4
7 срав	1,46	0,4	16,8	40	9,2	0,9112	104	87	2,9	30	1,1
8 срав	1,25	4,0	83,5	21	11,5	0,9055	100	74	2,3	40	3,8
9 срав	1,40	2,82	113,9	40	13,1	0,9125	84/109	69	7,9	60	15,9
10	1,5	0,34	20,4	60	6,1	0,9225	115	127	3,7	н.О.	1,0
11	1,5	0,8	58,8	73	5,4	0,9276	118	138	4,3	н.О.	0,6
12	1,44	0,19	24,4	128	11,5	0,9165	107	88	5,4	30	2,2
13	1,24	1,07	86,6	81	11,0	0,9195	108	115	6,9	н.О.	н.О.

I - гексен

н.О. = не определялось



Фиг.2



Фиг.3