



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007106715/02, 10.06.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.06.2005

(30) Конвенционный приоритет:  
22.07.2004 EP 04103525.4  
28.07.2004 US 60/592,346

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2008

(45) Опубликовано: 27.10.2009 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2004/050713 A2, 17.06.2004. US 6288192  
B1, 11.09.2001. RU 2059670 C1, 10.05.1996. RU  
2205846 C2, 10.06.2003.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 22.02.2007

(86) Заявка РСТ:  
EP 2005/052688 (10.06.2005)

(87) Публикация РСТ:  
WO 2006/008211 (26.01.2006)

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу

(72) Автор(ы):

РЕСКОНИ Луиджи (ИТ),  
ПЕЛЛИКОНИ Антео (ИТ),  
СПАТАРО Стефано (ИТ),  
МОСКАРДИ Джилберто (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

## (54) КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИМЕРОВ 1-БУТЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям высокомолекулярных соединений. Композиция включает а) от 5 мас.% до 95 мас.% атактического полимера на основе 1-бутена, имеющего следующие характеристики: распределение молекулярного веса  $M_w/M_n$ , равное или ниже 4; содержание гг триад, измеренное методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, между 5 и 50%; отсутствие энтальпии плавления, определяемой с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии; характеристическую вязкость (I.V.), измеренную в

тетрагидронафталине при 135°C между 0,85 дл/г и 5 дл/г; и кристалличность по инфракрасной спектроскопии ниже 0,5%; б) от 5 мас.% до 95 мас.% изотактического полимера на основе 1-бутена, имеющего следующие характеристики: больше 80% изотактических пентад (mmmm), измеренных методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР; температуру плавления выше 80°C; характеристическую вязкость (I.V.), измеренную в тетрагидронафталине при 135°C между 0,1 дл/г и 5 дл/г. Способ получения композиции включает приведение в контакт одного или нескольких мономеров в условиях

полимеризации в присутствии катализаторной системы, содержащей, по меньшей мере, одно органическое соединение переходного металла, при этом компоненты а) и б) получают

одновременно в одном и том же реакторе. Технический результат: улучшение эстетического вида полимера, повышение эластичности. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 6 табл.

RU 2 3 7 1 4 5 9 C 2

RU 2 3 7 1 4 5 9 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007106715/02, 10.06.2005**

(24) Effective date for property rights:  
**10.06.2005**

(30) Priority:  
**22.07.2004 EP 04103525.4**  
**28.07.2004 US 60/592,346**

(43) Application published: **27.08.2008**

(45) Date of publication: **27.10.2009 Bull. 30**

(85) Commencement of national phase: **22.02.2007**

(86) PCT application:  
**EP 2005/052688 (10.06.2005)**

(87) PCT publication:  
**WO 2006/008211 (26.01.2006)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO**  
**"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",**  
**pat.pov. A.V.Mitsu**

(72) Inventor(s):

**RESKONI Luidzhi (IT),**  
**PELLIKONI Anteo (IT),**  
**SPATARO Stefano (IT),**  
**MOSKARDI Dzhilberto (IT)**

(73) Proprietor(s):

**BAZEL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**

## (54) 1-BUTENE POLYMER COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions of high-molecular compounds. The composition contains a) 5 to 95 wt % 1-butene based atactic polymer, with the following characteristics: molecular weight distribution  $M_w/M_n$ , equal to or less than 4; content of rr triad, measured using  $^{13}\text{C}$ -NMR, between 5 and 50%; absence of enthalpy of fusion, determined using differential scanning calorimetry; intrinsic viscosity (I.V), measured in tetrahydronaphthalene at 135°C, between 0.85 dl/g and 5 dl/g; crystallinity, determined using infrared spectroscopy, below 0.5%; b) 5 to 95 wt % 1-butene

based isotactic polymer, with the following characteristics: over 80% isotactic pentad (mmmm), measured using  $^{13}\text{C}$ -NMR; melting point above 80°C; intrinsic viscosity (I.V), measured in tetrahydronaphthalene at 135°C, between 0.1 dl/g and 5 dl/g. Method of producing said composition involves bringing into contact one or more monomers in polymerisation conditions in the presence of a catalyst system, containing at least one organic compound of a transition metal. Components a) and b) are obtained at the same time in the same reactor.

EFFECT: improved outer appearance of polymer, increased elasticity.

12 cl, 6 tbl

Настоящее изобретение относится к композиции полимеров 1-бутена, содержащей атактический полимер 1-бутена, получаемый с использованием каталитической системы на основе одноцентрового катализатора, и изотактический полимер 1-бутена. Настоящее изобретение относится, далее, к способу получения указанной композиции.

Изотактический полимер 1-бутена хорошо известен в практике. Ввиду его хороших свойств в смысле показателей сопротивления давлению, сопротивления ползучести и ударной прочности он широко используется, например, в производстве труб для замены металлических труб, легко открываемых упаковок и пленок.

Изотактические (со)полимеры 1-бутена могут быть получены, например, полимеризацией мономеров в присутствии стереоспецифического катализатора, включающего (А) твердый компонент, включающий соединение Ti и электронодонорное соединение, нанесенные на  $MgCl_2$ ; (В) соединение алкилалюминия и, необязательно, (С) внешнее электронодонорное соединение. Способ такого типа описан в EP-A-172961 и WO 99/45043. Позднее изотактические полимеры 1-бутена были получены при использовании каталитических систем на основе металлоценов согласно способу, описанному, например, в WO 02/100908, WO 02/100909 и WO 03/014107. Однако для некоторых применений имеется потребность в намного более мягком материале либо для улучшения эстетического вида конечного полимера, либо для улучшения некоторых характеристик, таких как модуль эластичности, так чтобы материал мог быть использован, например, для экструзии, литья под давлением, формования полых изделий заливкой и вращением формы или роторного формования.

Атактический полимер 1-бутена, имеющий узкое распределение молекулярного веса, описан в примере 17 в EP 604908. В этом примере полимер, имеющий характеристическую вязкость 1,29 дл/г, получали, используя диметилсиландиил-бис(9-флуоренил)диметилцирконий. US 6288192 описывает атактический полимер 1-бутена, имеющий  $M_w/M_n$  2,5 или менее и очень высокий молекулярный вес.

В вышеуказанных документах не описана смесь изотактического полимера 1-бутена и атактического полимера 1-бутена.

US 4298722 описывает способный к фракционированию эластомерный полимер 1-бутена. Указанный полимер имеет от 30 до 80 мас.% фракции, растворимой в диэтиловом эфире. Указанная фракция имеет величину кристалличности, определенную инфракрасной спектроскопией, от примерно 1% до 15%. Эта величина достаточно высока по сравнению с величиной кристалличности по ИК-данным изотактического полимера 1-бутена, использованного для композиции согласно настоящему изобретению.

В Macromolecules, Vol. 33, No.6, 2000, описан способ получения гомополимера 1-бутена. Способ использует рацемические и мезосмеси дихлорида диметилсиллил-бис(2-метил-4-фенилинденил)циркония, дихлорида диметилсиллил-бис(инденил)циркония или дихлорида диметилсиллил-бис(2-метил-4,5-бензоинденил)циркония. Молекулярный вес атактического полимера 1-бутена довольно низок и находится в интервале от 200 кг/моль до 40 кг/моль, что соответствует характеристической вязкости, измеренной в декагидронафталине, в интервале от 0,95 дл/г до 0,27 дл/г согласно параметрам уравнения Mark-Houwink, описанного в самом документе. Эти величины соответствуют интервалу характеристической вязкости (I.V.), измеренной в тетрагидронафталине, от 0,83 дл/г до 0,23 дл/г. В композиции полимера 1-бутена по настоящему изобретению характеристическая вязкость полимера 1-бутена выше, чем

величина 0,83 дл/г, описанная в указанном документе. Более высокий молекулярный вес (т.е. более высокая величина характеристической вязкости) делает композицию менее липкой, так что композицию легче перерабатывать.

Целью настоящего изобретения является поэтому композиция полимеров 1-бутена, включающая

а) от 5 мас.% до 95 мас.% атактического полимера на основе 1-бутена, выбранного из атактического гомополимера 1-бутена, атактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% одного или нескольких альфа-олефинов, выбранных из этилена, пропилена и альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу; имеющего следующие характеристики:

i) распределение молекулярного веса  $M_w/M_n$ , равное 4 или ниже, чем 4;  
 ii) содержание гг триад, измеренное методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, между 5 и 50%;  
 iii) отсутствие энтальпии плавления, определяемой с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);  
 iv) характеристическую вязкость (I.V.), измеренную в тетрагидронафталине (ТГН) при 135°C между 0,85 дл/г и 5,0 дл/г; и

v) кристалличность по инфракрасной спектроскопии ниже 0,5%;  
 б) от 5 мас.% до 95 мас.% изотактического полимера на основе 1-бутена, выбранного из изотактического гомополимера 1-бутена, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 5 мол.% производных от этилена элементарных звеньев, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% производных от пропилена элементарных звеньев, или изотактического сополимера 1-бутена и одного или нескольких альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, содержащего до 20 мол.% элементарных звеньев, производных от указанных альфа-олефинов; имеющего следующие характеристики:

i) больше 80% изотактических пентад (mmmm), измеренных методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР;  
 ii) температура плавления выше 80°C; и  
 iii) характеристическая вязкость (I.V.), измеренная в тетрагидронафталине (ТГН) при 135°C между 0,10 дл/г и 5,0 дл/г.

Предпочтительно в компоненте а) композиции (атактическом полимере на основе 1-бутена) распределение молекулярного веса ниже, чем 3, более предпочтительно ниже, чем 2,5.

В компоненте а) триады гг, измеренные методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, предпочтительно составляют 10-40%, более предпочтительно 20-30%.

В компоненте а) характеристическая вязкость (I.V.), измеренная в тетрагидронафталине (ТГН) при 135°C, предпочтительно составляет 1,0-5,0 дл/г; предпочтительно 1,0-3,0 дл/г; более предпочтительно 1,0-2,5 дл/г.

В компоненте а) кристалличность по инфракрасной спектроскопии предпочтительно ниже 0,3%; более предпочтительно ниже 0,1%; еще более предпочтительно ниже 0,05%.

Предпочтительно в атактическом сополимере 1-бутена в компоненте а) содержание этилена, пропилена или указанных альфа-олефинов составляет 0,1-20 мол.%; более предпочтительно 0,1-10 мол.%, еще более предпочтительно 0,1-5 мол.%.

Компонент а) является полностью растворимым в ксилоле при 0°C, где растворимость определяют по методике, описанной ниже.

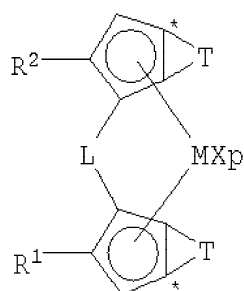
Предпочтительно в качестве компонента а) используют атактический

гомополимер 1-бутена.

Атактические полимеры 1-бутена, используемые в качестве компонента а), могут быть предпочтительно получены полимеризацией 1-бутена и, необязательно, этилена, пропилена или одного или нескольких из указанных альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$  (когда используются сополимеры 1-бутена) в присутствии каталитической системы на основе одноцентрового катализатора (катализатора с единым активным центром). Компонент а) из полимера 1-бутена может быть получен, например, согласно способам, описанным в US 6288192, EP 604908, Journal of Polymer Science, part A: polymer chemistry (2001), 39 (23), 4068; Journal of Polymer Science, part A: polymer chemistry (1999), 37 (24), 4497; Polymer International (2001), 50 (1), 45-48.

Предпочтительно атактические полимеры на основе 1-бутена в составе компонента а) получают способом, включающим стадии полимеризации 1-бутена и, необязательно, одного или нескольких альфа-олефинов, выбранных из этилена, пропилена и альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, в присутствии катализаторной системы, получаемой путем приведения в контакт

а) по меньшей мере одного металлоценового соединения формулы (Ia) в его мезоформе или мезоподобной форме



(Ia)

где

M представляет атом переходного металла, выбранный из металлов, принадлежащих группам 3, 4, 5, 6 или группам лантанидов или актинидов Периодической таблицы элементов; предпочтительно M представляет титан, цирконий или гафний;

p представляет целое число от 0 до 3, предпочтительно p равно 2, будучи равным формальному состоянию окисления металла M минус 2;

X, один и тот же или различный, представляет атом водорода, атом галогена или группу R, OR,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , OCOR, SR,  $\text{NR}_2$  или  $\text{PR}_2$ , где R представляет линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкил,

$\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил,  $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил,  $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арил,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларил, или

$\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие

группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно R представляет линейный или разветвленный  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкильный радикал; или два X могут,

необязательно, образовать замещенный или незамещенный бутадиенильный радикал

или группу  $\text{OR}'\text{O}$ , в которой R' представляет двухвалентный радикал, выбранный из радикалов  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкилидена,  $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арилидена,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларилидена и

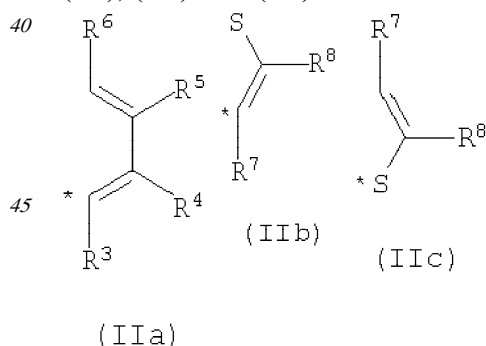
$\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкилидена; предпочтительно X представляет атом водорода, атом

галогена или группу R; более предпочтительно X представляет хлор или  $C_1-C_{10}$ -алкильный радикал, такой как метильный или бензильный радикалы;

L представляет двухвалентный углеводородный радикал  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов, или двухвалентный силиленовый радикал, содержащий до 5 атомов кремния; предпочтительно L представляет двухвалентную мостиковую группу, выбранную из радикалов  $C_1-C_{40}$ -алкилиден,  $C_3-C_{40}$ -циклоалкилиден,  $C_6-C_{40}$ -арилиден,  $C_7-C_{40}$ -алкиларилиден, или  $C_7-C_{40}$ -арилалкилиден, необязательно содержащих гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов, или двухвалентный силиленовый радикал, содержащий до 5 атомов кремния, такой как  $SiMe_3$ ,  $SiPh_2$ ; предпочтительно L представляет группу  $(Z(R''))_n$ , где Z представляет атом углерода или кремния, n равно 1 или 2 и R'' представляет углеводородный радикал  $C_1-C_{20}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно R'' представляет линейный или разветвленный, циклический или ациклический  $C_1-C_{20}$ -алкильный,  $C_2-C_{20}$ -алкенильный,  $C_2-C_{20}$ -алкинильный,  $C_6-C_{20}$ -арильный,  $C_7-C_{20}$ -алкиларильный или  $C_7-C_{20}$ -арилалкильный радикалы, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно группа  $(Z(R''))_n$  представляет  $Si(CH_3)_2$ ,  $SiPh_2$ ,  $SiPhMe$ ,  $SiMe(SiMe_3)$ ,  $CH_2$ ,  $(CH_2)_2$  и  $C(CH_3)_2$ ;

$R^1$  и  $R^2$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют углеводородные радикалы  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; они предпочтительно представляют линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $C_1-C_{40}$ -алкил,  $C_2-C_{40}$ -алкенил,  $C_2-C_{40}$ -алкинил,  $C_6-C_{40}$ -арил,  $C_7-C_{40}$ -алкиларил, или  $C_7-C_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  представляют линейные насыщенные или ненасыщенные  $C_1-C_{20}$ -алкильные радикалы, более предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  представляют метильный и этильный радикалы.

T, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют остаток формул (IIa), (IIb) или (IIc):



где атом, отмеченный символом \*, соединен с атомом, отмеченным таким же символом, в соединении формулы (Ia);

$R^3$  представляет углеводородный радикал  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов;

предпочтительно  $R^3$  представляет линейный или разветвленный, циклический или ациклический радикал  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно  $R^3$  представляет линейный или разветвленный  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный,  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкильный радикал; еще более предпочтительно  $R^3$  представляет  $C_6$ - $C_{20}$ -арильный радикал, необязательно замещенный одним или несколькими  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильными группами;

$R^4$  и  $R^6$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или углеводородные радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^4$  и  $R^6$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^4$  и  $R^6$  представляют водород;

$R^5$  представляет углеводородный радикал  $C_1$ - $C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^5$  представляет линейный или разветвленный, циклический или ациклический радикал  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил, необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно  $R^5$  представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный радикал; еще более предпочтительно  $R^5$  представляет метильный или этильный радикал;

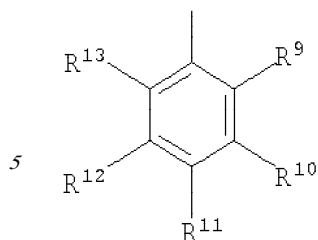
$R^7$  и  $R^8$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или углеводородные радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^7$  и  $R^8$  представляют атомы водорода или линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов;

предпочтительно  $R^8$  представляет атом водорода или линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный радикал; более предпочтительно

$R^8$  представляет метильный или этильный радикал;

предпочтительно  $R^7$  представляет атом водорода или  $C_1$ - $C_{40}$ -алкильный,  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкильный радикал; более предпочтительно  $R^7$  представляет группу формулы (III):





(III)

10 в которой R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> и R<sup>13</sup>, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода либо линейные или разветвленные, циклические или ациклические C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкильный, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенильный, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкинильный, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арильный, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-алкиларильный или C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-арилалкильный радикалы, 15

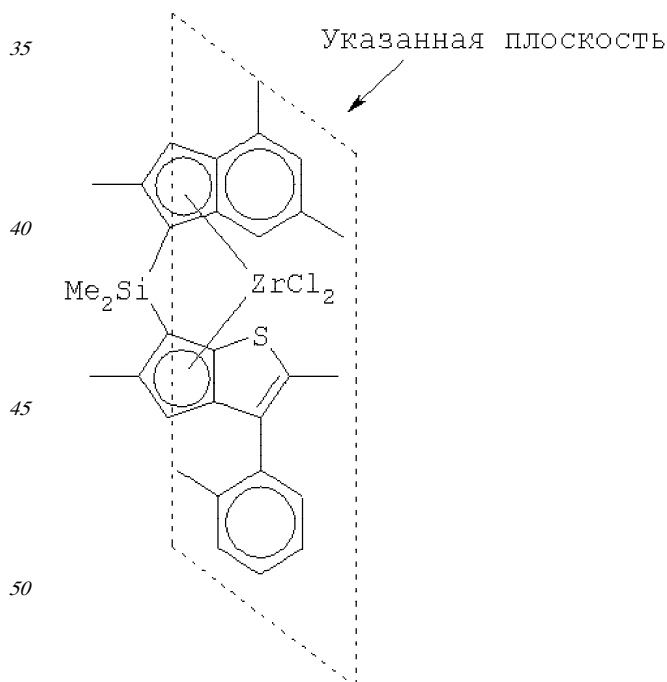
необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической системы элементов; предпочтительно R<sup>9</sup> и R<sup>12</sup> представляют атомы водорода; R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> и R<sup>13</sup> предпочтительно представляют атомы водорода либо линейные или разветвленные, циклические или ациклические C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкильные 20 радикалы;

б) алюмоксана или соединения, способного образовать алкильный металлоценовый катион; и, необязательно,

с) алюмоорганического соединения.

Такой тип процесса описан в ЕР 0410912.6 и РСТ/ЕР 2005/004506.

25 Для цели настоящего изобретения термин "мезоформа" означает, что одни и те же заместители на двух цикlopентадиенильных остатках находятся на одной и той же стороне относительно плоскости, содержащей цирконий и центр указанных цикlopентадиенильных остатков. "Мезоподобная форма" означает, что более 30 объемные заместители двух цикlopентадиенильных остатков металлоценового соединения находятся на одной и той же стороне относительно плоскости, содержащей цирконий и центр указанных цикlopентадиенильных остатков, как показано на следующем соединении:



Изотактический полимер на основе 1-бутена, выбранный из изотактического гомополимера 1-бутена, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 5 мол.% производных от этилена элементарных звеньев, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% производных от пропилена элементарных звеньев, или изотактического сополимера 1-бутена и одного или нескольких альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , где Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, содержащего до 20 мол.% элементарных звеньев, производных от указанных альфа-олефинов, используемый как компонент б), предпочтительно имеет более 85% изотактических пентад (mmmm), определяемых методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР; более предпочтительно больше 90%; еще более предпочтительно больше 95%.

Температура плавления компонента б) предпочтительно превышает  $90^\circ\text{C}$ ; более предпочтительно температура плавления превышает  $100^\circ\text{C}$ ; еще более предпочтительно превышает  $104^\circ\text{C}$ .

Характеристическая вязкость (I.V.), измеренная в тетрагидронафталине (ТГН) при  $135^\circ\text{C}$ , находится между 0,5 дл/г и 4,0 дл/г; предпочтительно между 1,0 дл/г и 3,0 дл/г, еще более предпочтительно характеристическая вязкость (I.V.) выше 1,1 дл/г и ниже 2,5 дл/г.

Предпочтительно в качестве компонента б) используют гомополимер 1-бутена.

Изотактический полимер на основе 1-бутена, используемый в качестве компонента б) согласно настоящему изобретению, может быть получен или с использованием катализаторной системы на основе титана, нанесенной на  $\text{MgCl}_2$ , или с использованием системы на основе одноцентрового катализатора, такой как, например, катализаторная система на основе металлоцена. Процессы, используемые для получения такого типа полимеров, описаны, например, в WO 99/45043, WO 03/099883, EP 172961, WO 02/100908, WO 02/100909, WO 03/014107 и EP 03101304.8.

Когда компонент б) композиции согласно настоящему изобретению получают с использованием системы на основе одноцентрового катализатора, предпочтительно катализаторной системы на основе металлоцена, он обладает распределением молекулярного веса ( $M_w/M_n$ ), которое равно или ниже 5; предпочтительно ниже 4; более предпочтительно ниже 3.

Когда компонент б) получают с использованием катализаторной системы на основе титана, нанесенной на  $\text{MgCl}_2$ , он обладает распределением молекулярного веса выше 3; предпочтительно выше 4; более предпочтительно выше 5.

В одном осуществлении характеристическая вязкость (I.V.) компонента а) равна или выше 70%, предпочтительно выше 80% характеристической вязкости компонента б). Этот характерный признак улучшает совместимость двух компонентов в композициях по настоящему изобретению.

С помощью композиции 1-бутена, являющейся целью настоящего изобретения, можно размягчить изотактические полимеры на основе 1-бутена очень эффективным образом без существенного снижения их температуры плавления так, чтобы получить новый материал, который может быть использован для нескольких применений, например, для того, чтобы заменить поливинилхлорид, полиуретан или стирольные блок-сополимеры. Кроме того, поскольку оба компонента а) и б) являются, главным образом, полимерами на основе 1-бутена, два полимера являются полностью смешиваемыми, что позволяет получать очень тонкие смеси. Кроме того, присутствие изотактического полимера 1-бутена, даже в очень малых количествах, имеет то достоинство, что делает получаемую композицию нелипкой, даже если она сохраняет

большинство свойств атактических полимеров 1-бутена, кроме того, таким образом существенно улучшается перерабатываемость композиции.

Предпочтительно в композиции полимеров 1-бутена содержание компонента а) находится в интервале от 20 до 80 мас.%, и компонента б) в интервале от 80 до 20 мас.%; более предпочтительно компонент а) находится в интервале от 30 до 70 мас.%, и компонент б) в интервале от 70 до 30 мас.%

Возможны также следующие композиции:

Компонент а)	Компонент б)
10-20 мас.%	90-80 мас.%
20-30 мас.%	80-70 мас.%
30-40 мас.%	70-60 мас.%
40-50 мас.%	60-50 мас.%
50-60 мас.%	50-40 мас.%
60-70 мас.%	40-30 мас.%
70-80 мас.%	30-20 мас.%
80-90 мас.%	20-10 мас.%

1-Бутеновая композиция по настоящему изобретению может быть получена или механическим смешиванием компонентов а) и б), т.е., например, совместным экструдированием компонентов а) и б), или смешиванием растворов компонента а) и компонента б) и последующим удалением растворителя, или солубилизацией компонента б) в компоненте а), нагретом для того, чтобы понизить вязкость; или реакторным смешиванием, т.е. в этом случае композицию получают напрямую в одном или нескольких реакторах без необходимости в механическом смешивании.

Когда композицию по настоящему изобретению получают напрямую в двух или нескольких последовательных реакторах, возможны различные процессы, принимая во внимание, что компонент а) может быть получен с использованием системы на основе одноцентрового катализатора, а компонент б) может быть получен или с использованием катализаторной системы на основе титана, нанесенной на  $MgCl_2$ , или с использованием системы на основе одноцентрового катализатора, как описано выше. Например, компонент а) может быть получен на первой стадии с использованием одного или нескольких реакторов согласно описанному выше способу, и затем на второй стадии полимеризационная смесь может быть подана во второй реактор или во вторую группу последовательно соединенных реакторов, в которых получается компонент б) с использованием либо катализаторной системы на основе титана, нанесенной на  $MgCl_2$ , либо системы на основе одноцентрового катализатора. Иным образом на первой стадии в одном или нескольких реакторах может быть получен компонент б) с использованием системы на основе одноцентрового катализатора, и на второй стадии полимеризационная смесь может быть подана во второй реактор или группу реакторов, в которых получается компонент а).

Используемые способы могут быть суммированы в следующей схеме:

Вариант	Первая стадия		Вторая стадия	
	Компонент	Катализаторная система	Компонент	Катализаторная система
a)	Компонент а)	Одноцентровый	Компонент б)	на основе Ti
b)	Компонент а)	Одноцентровый	Компонент б)	Одноцентровый
c)	Компонент б)	На основе Ti	Компонент а)	Одноцентровый
d)	Компонент б)	Одноцентровый	Компонент а)	Одноцентровый

При конкретном осуществлении композиция полимеров 1-бутена по настоящему изобретению может быть получена в одну стадию при использовании одного или нескольких реакторов и смеси двух совместимых катализаторных систем, одна из которых производит атактический компонент а), а вторая система производит полимер на основе 1-бутена компонента б).

Каталитическая система на основе одноцентрового катализатора включает главным образом органическое соединение переходного металла, такое как металлоценовое соединение, и сокатализатор, обычно алюмоксаны или соединения бора. Когда оба компонента, а) и б), композиции согласно настоящему изобретению получают с использованием системы на основе одноцентрового катализатора, можно использовать два органических соединения переходного металла и один сокатализатор, способный активировать оба органических соединения переходного металла. В этом случае одно органическое соединение переходного металла производит компонент а), а второе органическое соединение переходного металла производит компонент б), и используется один и тот же сокатализатор.

Например, соединение переходного металла, описанное в US 6288192, может быть использовано вместе с металлоценовым соединением, описанным в EP 03101304.8, причем оба активируются алюмоксанами или соединениями бора.

Таким образом, следующей целью настоящего изобретения является способ получения композиции поли(1-бутена), описанной выше, включающий стадии получения:

а) от 5 мас.% до 95 мас.% полимера на основе 1-бутена, выбранного из атактического гомополимера 1-бутена или атактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% одного или нескольких альфа-олефинов, выбранных из этилена, пропилена и альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет

$\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -алкильную группу, имеющего характеристики, описанные выше, путем приведения в контакт одного или нескольких мономеров в условиях полимеризации в присутствии катализаторной системы, содержащей по меньшей мере одно органическое соединение переходного металла; и

б) от 5 мас.% до 95 мас.% изотактического полимера на основе 1-бутена, выбранного из изотактического гомополимера 1-бутена, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 5 мол.% производных от этилена элементарных звеньев, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% производных от пропилена элементарных звеньев, или изотактического сополимера 1-бутена и одного или нескольких альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -алкильную группу, содержащего до 20 мол.% производных от указанных альфа-олефинов элементарных звеньев, имеющего характеристики, описанные выше, путем приведения в контакт одного или нескольких мономеров в условиях полимеризации в присутствии катализаторной системы, содержащей по меньшей мере одно органическое соединение переходного металла;

отличающийся тем, что компоненты а) и б) получают одновременно в одном и том же реакторе.

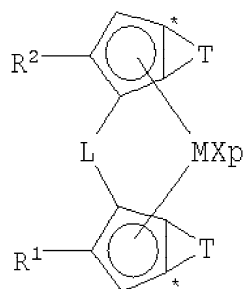
Предпочтительно органическими соединениями переходных металлов, используемыми на стадиях а) и б), являются металлоценовые соединения.

Для цели настоящего изобретения органическими соединениями переходных металлов являются соединения, способные дать полимеры, имеющие узкое распределение молекулярного веса ( $M_w/M_n$ ), т.е. распределение молекулярного веса

ниже 5; предпочтительно ниже 4; более предпочтительно ниже 3, являющиеся компонентами одноцентрового катализатора. Примерами таких катализаторов являются металлоценовые соединения или соединения переходных металлов, описанные в US 6288192.

В предпочтительном осуществлении для проведения вышеописанного способа можно использовать рацемическую или рацемотропную форму либо мезоформу или мезотропную форму конкретного класса металлоценовых соединений. Поэтому следующей целью настоящего изобретения является способ получения композиции поли(1-бутена), описанный выше, включающий стадии полимеризации 1-бутена и, необязательно, этилена, пропилена или одного или нескольких из альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, в присутствии катализаторной системы, получаемой путем приведения в контакт:

а) по меньшей мере одного металлоценового соединения формулы (Ia) в его мезо- или мезотропной форме



(Ia)

в которой

M представляет атом переходного металла, выбранный из металлов, принадлежащих группам 3, 4, 5, 6 или группам лантанидов или актинидов Периодической таблицы элементов; предпочтительно M представляет титан, цирконий или гафний;

p представляет целое число от 0 до 3, предпочтительно p равно 2, будучи равным формальному состоянию окисления металла M минус 2;

X, один и тот же или различный, представляет атом водорода, атом галогена или группу R, OR,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , OCOR, SR,  $\text{NR}_2$  или  $\text{PR}_2$ , где R представляет линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкил,

$\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил,  $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил,  $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арил,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларил или

$\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие

группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно R представляет линейный или разветвленный  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкильный радикал; или два X могут,

необязательно, образовать замещенный или незамещенный бутаденильный радикал

или группу  $\text{OR}'\text{O}$ , в которой R' представляет двухвалентный радикал, выбранный из радикалов  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкилидена,  $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арилидена,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларилидена и

$\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкилидена; предпочтительно X представляет атом водорода, атом галогена или группу R; более предпочтительно X представляет хлор или

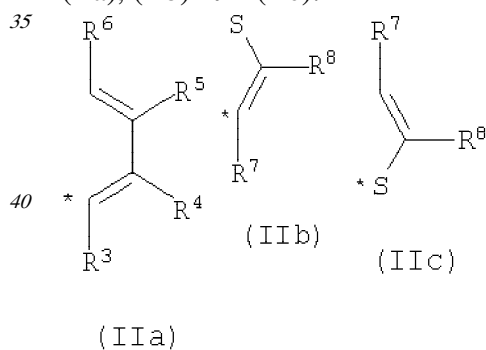
$\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкильный радикал, такой как метильный или бензильный радикалы;

L представляет двухвалентный углеводородный радикал  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы

элементов, или двухвалентный силилиденовый радикал, содержащий до 5 атомов кремния; предпочтительно L представляет двухвалентную мостиковую группу, выбранную из радикалов  $C_1-C_{40}$ -алкилиден,  $C_3-C_{40}$ -циклоалкилиден,  $C_6-C_{40}$ -арилиден,  $C_7-C_{40}$ -алкиларилиден или  $C_7-C_{40}$ -арилалкилиден, необязательно содержащих гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов, или двухвалентный силилиденовый радикал, содержащий до 5 атомов кремния, такой как  $SiMe_3$ ,  $SiPh_2$ ; предпочтительно L представляет группу  $(Z(R''))_n$ , где Z представляет атом углерода или кремния, n равно 1 или 2 и R'' представляет углеводородный радикал  $C_1-C_{20}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно R'' представляет линейный или разветвленный, циклический или алициклический  $C_1-C_{20}$ -алкильный,  $C_2-C_{20}$ -алкенильный,  $C_2-C_{20}$ -алкинильный,  $C_6-C_{20}$ -арильный,  $C_7-C_{20}$ -алкиларильный или  $C_7-C_{20}$ -арилалкильный радикалы, необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно группа  $(Z(R''))_n$  представляет  $Si(CH_3)_2$ ,  $SiPh_2$ ,  $SiPhMe$ ,  $SiMe(SiMe_3)$ ,  $CH_2$ ,  $(CH_2)_2$  и  $C(CH_3)_2$ ;

$R^1$  и  $R^2$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют углеводородные радикалы  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно они представляют линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $C_1-C_{40}$ -алкил,  $C_2-C_{40}$ -алкенил,  $C_2-C_{40}$ -алкинил,  $C_6-C_{40}$ -арил,  $C_7-C_{40}$ -алкиларил или  $C_7-C_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  представляют линейные насыщенные или ненасыщенные  $C_1-C_{20}$ -алкильные радикалы, более предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  представляют метильный и этильный радикалы.

T, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют остаток формул (IIa), (IIb) или (IIc):



где атом, отмеченный символом \*, соединен с атомом, отмеченным таким же символом, в соединении формулы (Ia);

$R^3$  представляет углеводородный радикал  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^3$  представляет линейный или разветвленный, циклический или ациклический радикал  $C_1-C_{40}$ -алкил,  $C_2-C_{40}$ -алкенил,  $C_2-C_{40}$ -алкинил,  $C_6-C_{40}$ -арил,  $C_7-C_{40}$ -алкиларил или  $C_7-C_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащий гетероатомы,

принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно  $R^3$  представляет линейный или разветвленный  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный,  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкильный радикал; еще более предпочтительно  $R^3$  представляет  $C_6$ - $C_{20}$ -арильный радикал, необязательно замещенный одним или несколькими  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильными группами;

$R^4$  и  $R^6$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или углеводородные радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^4$  и  $R^6$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода либо линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^4$  и  $R^6$  представляют атомы водорода;

$R^5$  представляет углеводородный радикал  $C_1$ - $C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^5$  представляет линейный или разветвленный, циклический или ациклический радикал  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; более предпочтительно  $R^5$  представляет линейный или разветвленный насыщенный или ненасыщенный  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный радикал; еще более предпочтительно  $R^5$  представляет метильный или этильный радикал;

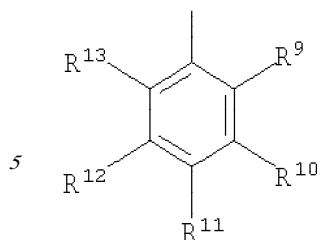
$R^7$  и  $R^8$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или углеводородные радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов; предпочтительно  $R^7$  и  $R^8$  представляют атомы водорода либо линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкинил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил или  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17 Периодической таблицы элементов;

предпочтительно  $R^8$  представляет водород либо линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный радикал; более предпочтительно

$R^8$  представляет метильный или этильный радикал;

предпочтительно  $R^7$  представляет водород или  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил или

$C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил; более предпочтительно  $R^7$  представляет группу формулы (III):



(III)

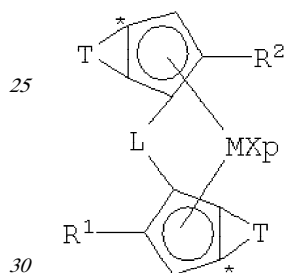
10 в которой R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> и R<sup>13</sup>, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода либо линейные или разветвленные, циклические или ациклические C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкильный, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенильный, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкинильный, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арильный, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-алкиларильный или C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-арилалкильный радикалы,

15 необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам 13-17

Периодической таблицы элементов; предпочтительно R<sup>9</sup> и R<sup>12</sup> представляют атомы водорода; R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> и R<sup>13</sup> предпочтительно представляют атомы водорода либо линейные или разветвленные, циклические или ациклические C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкильные

20 радикалы;

б) по меньшей мере металлоценового соединения формулы (Ib) в рацемической (rac) или рацемоподобной форме:



(Ib)

где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, T, L, M, X и p определены, как описано выше, и где атомы, отмеченные символом \*, связаны с атомами, отмеченными таким же символом, в остатках формул (IIa), (IIb) или (IIc).

с) алюмоксана или соединения, способного образовать алкильный металлоценовый катион; и, необязательно,

д) алюмоорганического соединения.

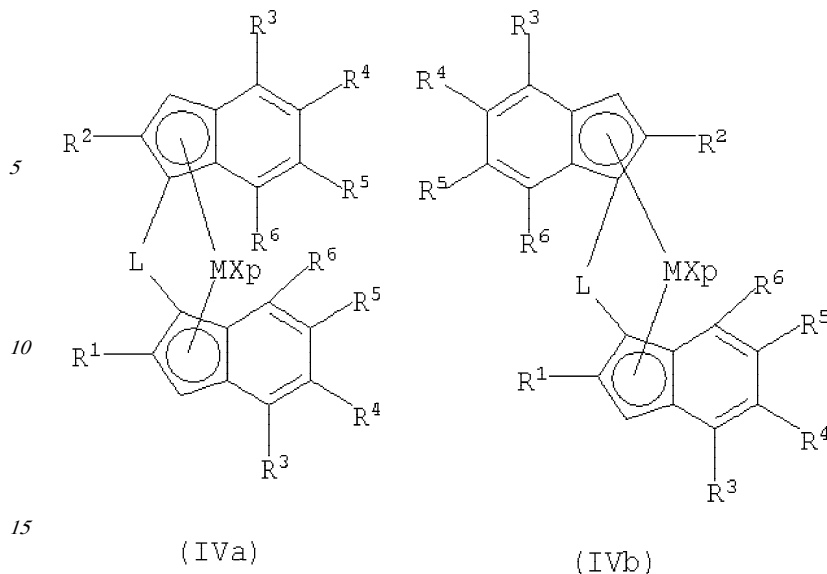
40 Предпочтительно соотношение между рацемической или рацемоподобной формой и мезо- или мезоподобной формой находится в интервале от 10:90 до 90:10, более предпочтительно от 20:80 до 80:20, еще более предпочтительно от 30:70 до 70:30.

В одном осуществлении соединения формул (Ia) и (Ib) имеют соответственно формулы (IVa) или (IVb):

45

50

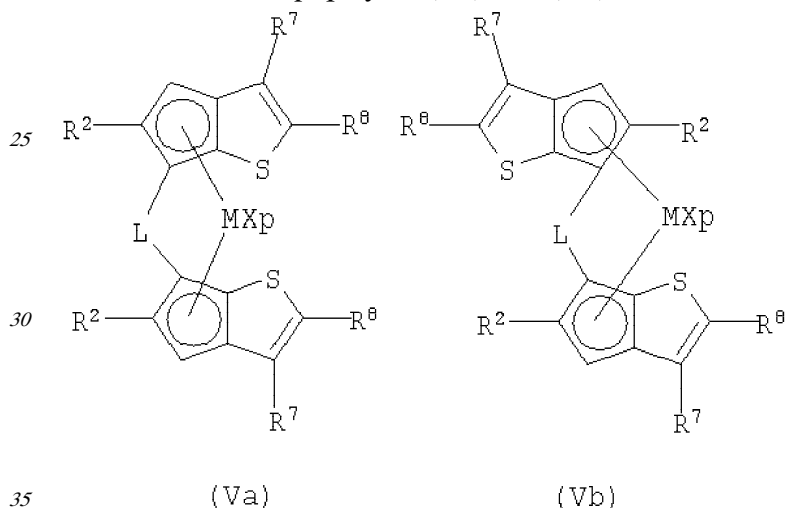




где

M, X, p, L, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> и R<sup>6</sup> имеют описанные выше значения.

20 В альтернативном осуществлении соединения формул (Ia) и (Ib) имеют соответственно формулы (Va) или (Vb):

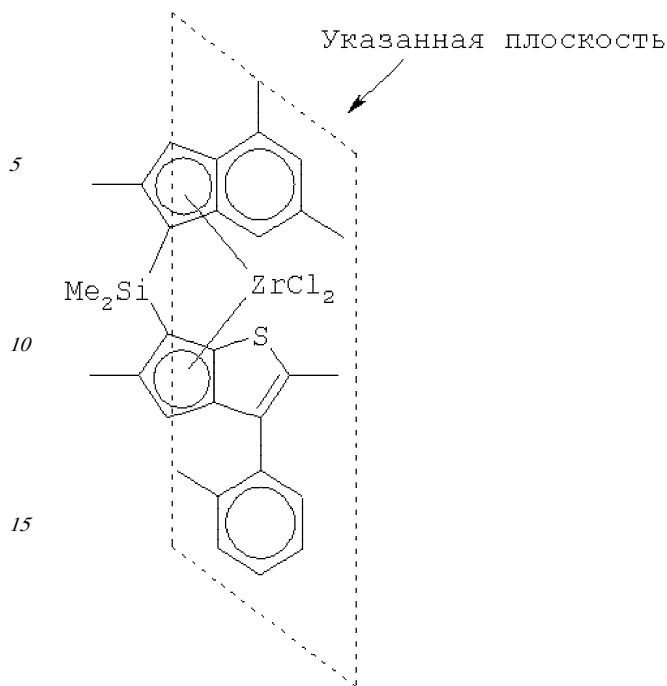


где

M, X, p, L, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup> и R<sup>8</sup> имеют описанные выше значения.

40 Металлоценовые соединения формул (Ia) и (Ib) хорошо известны, они могут быть получены согласно известной методике, такой как методики, описанные в WO 01/44318, WO 03/045964, PCT/EP 02/13552 и DE 10324541.3.

То, что подразумевается под мезоформой или мезоподобной формой, объяснено выше. Для цели настоящего изобретения термин "рацемическая форма" означает, что  
 45 одни и те же заместители на двух цикlopentadiенильных остатках находятся на противоположных сторонах относительно плоскости, содержащей цирконий и центр указанных цикlopentadiенильных остатков. "Рацемоподобная форма" означает, что более объемные заместители двух цикlopentadiенильных остатков металлоценового соединения находятся на противоположных сторонах относительно плоскости,  
 50 содержащей цирконий и центр указанных цикlopentadiенильных остатков, как показано на следующем соединении:



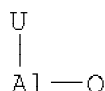
Указанным способом можно получить композицию поли(1-бутена), являющуюся целью настоящего изобретения, простым и экономичным путем и с хорошими выходами. В действительности, металлоценовые соединения, имеющие  $C_1$ -симметрию, такие как металлоценовое соединение формулы (Ia), обычно получают синтезом в смеси рацемической и мезоформы, где мезоформа обычно неактивна или она дает полимер, имеющий очень низкий молекулярный вес. Заявитель неожиданно обнаружил, что мезоформа соединения формулы (Ia) дает атактический поли(1-бутен) с высоким молекулярным весом с большим выходом. Поэтому можно использовать рацемическую и мезосмесь металлоценового соединения как таковую без необходимости дополнительной очистки для разделения двух изомерных форм для получения целевой композиции по настоящему изобретению. Кроме того, путем регулирования соотношения рацемо/мезо металлоценового соединения формулы (Ia) можно получить композиции поли(1-бутена), имеющие различные количества компонентов а) или б).

Предпочтительно в указанном способе металлоценовое соединение формулы (Ia) и металлоценовое соединение формулы (Ib) имеют одинаковую структуру, различаясь только пространственной конфигурацией (рацемическая или рацемоподобная и мезо- или мезоподобная). Таким образом, дополнительным преимуществом является то, что можно добиться, чтобы распределение молекулярного веса ( $M_w/M_n$ ) полученной композиции полимеров 1-бутена было ниже 3,5; предпочтительно ниже 3; еще более предпочтительно ниже 2,5.

Алюмоксаны, используемые как компонент б) или с) в вышеописанном процессе, могут быть получены реакцией воды с алюмоорганическим соединением формулы  $H_jAlU_{3-j}$  или  $H_jAl_2U_{6-j}$ , где заместители U, одинаковые или различные, представляют атомы водорода, атомы галогена,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильный,  $C_3$ - $C_{20}$ -циклоалкильный,  $C_6$ - $C_{20}$ -арильный,  $C_7$ - $C_{20}$ -алкиларильный или  $C_7$ - $C_{20}$ -арилалкильный радикалы, необязательно содержащие атомы кремния или германия, при условии, что по меньшей мере один U отличается от галогена, и j находится в интервале от 0 до 1, являясь также и нецелым числом. В этой реакции мольное соотношение Al/вода

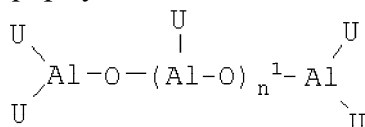
предпочтительно находится между 1:1 и 100:1.

Алюмоксаны, используемые в способе согласно изобретению, могут быть линейными, разветвленными или циклическими соединениями, содержащими по меньшей мере одну группу типа

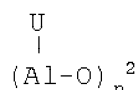


где заместители U, одинаковые или различные, определены выше.

В частности, в случае линейных соединений могут быть использованы алюмоксаны формулы



где  $n^1$  - 0 или целое число от 1 до 40, и заместители U определены, как было приведено выше; или в случае циклических соединений могут быть использованы алюмоксаны формулы



где  $n^2$  - целое число от 2 до 40, и заместители U определены, как было приведено выше.

Примерами алюмоксанов, пригодных для использования согласно настоящему изобретению, являются

метилалюмоксан (MAO), тетра-(изобутил)алюмоксан (TIBAO),  
тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксан (TIOAO),  
тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан (TDMBAO) и  
тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (TTMBAO).

Особо интересными сокатализаторами являются те, которые описаны в WO 99/21899 и WO 01/21674, в которых алкильные и арильные группы имеют специфическую разветвленную конфигурацию.

Неограничительными примерами соединений алюминия, которые могут реагировать с водой, давая подходящие алюмоксаны b), описанных в WO 99/21899 и WO 01/21674, являются

трис(2,3,3-триметилбутил)алюминий,  
трис(2,3-диметилгексил)алюминий,  
трис(2,3-диметилбутил)алюминий,  
трис(2,3-диметилпентил)алюминий,  
трис(2,3-диметилгептил)алюминий,  
трис(2-метил-3-этилпентил)алюминий,  
трис(2-метил-3-этилгексил)алюминий,  
трис(2-метил-3-этилгептил)алюминий,  
трис(2-метил-3-пропилгексил)алюминий,  
трис(2-этил-3-метилбутил)алюминий,  
трис(2-этил-3-метилпентил)алюминий,  
трис(2,3-диэтилпентил)алюминий,  
трис(2-пропил-3-метилбутил)алюминий,  
трис(2-изопропил-3-метилбутил)алюминий,  
трис(2-изобутил-3-метилпентил)алюминий,

трис(2,3,3-триметилпентил)алюминий,  
 трис(2,3,3-триметилгексил)алюминий,  
 трис(2-этил-3,3-диметилбутил)алюминий,  
 трис(2-этил-3,3-диметилпентил)алюминий,  
 5 трис(2-изопропил-3,3-диметилбутил)алюминий,  
 трис(2-триметилсилилпропил)алюминий,  
 трис(2-метил-3-фенилбутил)алюминий,  
 трис(2-этил-3-фенилбутил)алюминий,  
 10 трис(2,3-диметил-3-фенилбутил)алюминий,  
 трис(2-фенилпропил)алюминий,  
 трис[2-(4-фторфенил)пропил]алюминий,  
 трис[2-(4-хлорфенил)пропил]алюминий,  
 трис[2-(3-изопропилфенил)пропил]алюминий,  
 15 трис(2-фенилбутил)алюминий,  
 трис(3-метил-2-фенилбутил)алюминий,  
 трис(2-фенилпентил)алюминий,  
 трис[2-(пентафторфенил)пропил]алюминий,  
 20 трис[2,2-дифенилэтил]алюминий и  
 трис[2-фенил-2-метилпропил]алюминий, а также соответствующие соединения, в  
 которых одна из углеводородных групп заменена атомом водорода, и те, в которых  
 одна или две из углеводородных групп заменены изобутильной группой.

Из вышеперечисленных соединений алюминия предпочтительными являются  
 25 триметилалюминий (ТМА), триизобутилалюминий (ТІВА),  
 трис(2,4,4-триметилпентил)алюминий (ТІОА),  
 трис(2,3-диметилбутил)алюминий (ТДМВА) и  
 трис(2,3,3-триметилбутил)алюминий (ТТМВА).

30 Неограничительными примерами соединений, способных образовать  
 алкилметаллоценовый катион, являются соединения формулы  $D^+E^-$ , в которой  $D^+$   
 представляет кислоту Бренстеда, способную быть донором протона и необратимо  
 реагировать с заместителем X металлоцена формул (Ia) и (Ib), и  $E^-$  представляет  
 35 совместимый анион, который способен стабилизировать активные каталитические  
 вещества, происходящие из реакции двух соединений, и который достаточно лабилен  
 для того, чтобы быть удаленным олефиновым мономером. Предпочтительно анион  $E^-$   
 включает один или несколько атомов бора. Более предпочтительно анион  $E^-$   
 40 представляет собой анион формулы  $BAr_4^{(-)}$ , где заместители Ar, которые могут быть  
 одинаковыми или различными, представляют собой арильные радикалы, такие как  
 фенил, пентафторфенил или бис(трифторметил)фенил.

Тетракиспентафторфенилборат является наиболее предпочтительным соединением,  
 как описано в WO 91/02012. Кроме того, без труда могут быть использованы  
 45 соединения формулы  $BAr_3$ . Соединения этого типа описаны, например, в  
 международной патентной заявке WO 92/00333. Другими примерами соединений,  
 способных образовать алкилметаллоценовый катион, являются соединения  
 формулы  $BAr_3P$ , в которой P представляет замещенный или незамещенный  
 50 пиррольный радикал. Эти соединения описаны в WO 01/62764. Соединения,  
 содержащие атомы бора, могут быть легко нанесены на носитель согласно  
 описанию DE-A-19962814 и DE-A-19962910. Все эти соединения, содержащие атомы  
 бора, могут быть использованы в мольном соотношении между бором и металлом

металлоцена, составляющим от примерно 1:1 до примерно 10:1; предпочтительно между 1:1 и 2:1, более предпочтительно около 1:1.

Нелимитирующими примерами соединений формулы  $D^+E^-$  являются

5 триэтиламмонийтетра(фенил)борат,  
 трибутиламмонийтетра(фенил)борат,  
 триметиламмонийтетра(толил)борат,  
 трибутиламмонийтетра(толил)борат,  
 трибутиламмонийтетра(пентафторфенил)борат,  
 10 трибутиламмонийтетра(пентафторфенил)алюминат,  
 трипропиламмонийтетра(диметилфенил)борат,  
 трибутиламмонийтетра(трифторметилфенил)борат,  
 трибутиламмонийтетра(4-фторфенил)борат,  
 15 N,N-диметилбензиламмонийтетракиспентафторфенилборат,  
 N,N-диметилгексиламмонийтетракиспентафторфенилборат,  
 N,N-диметиланилинийтетра(фенил)борат,  
 N,N-диэтиланилинийтетра(фенил)борат,  
 N,N-диметиланилинийтетракиспентафторфенилборат,  
 20 N,N-диметиланилинийтетракиспентафторфенилалюминат,  
 ди(пропил)аммонийтетракиспентафторфенилборат,  
 ди(циклогексил)аммонийтетракиспентафторфенилборат,  
 трифенилфосфонийтетракиспентафторфенилборат,  
 25 триэтилфосфонийтетракиспентафторфенилборат,  
 дифенилфосфонийтетракиспентафторфенилборат,  
 три(метилфенил)фосфонийтетракиспентафторфенилборат,  
 три(диметилфенил)фосфонийтетракиспентафторфенилборат,  
 трифенилкарбенийтетракиспентафторфенилборат,  
 30 трифенилкарбенийтетракиспентафторфенилалюминат,  
 трифенилкарбенийтетракиспентафторфенилалюминат,  
 ферроценийтетракиспентафторфенилборат, и  
 ферроценийтетракиспентафторфенилалюминат.

Органическими соединениями алюминия, используемыми как компоненты c) и d),  
 35 являются соединения формулы  $H_3AlU_{3-j}$  или  $H_jAl_2U_{6-j}$ , описанные выше.

Процесс полимеризации по настоящему изобретению может быть проведен в жидкой фазе, необязательно в присутствии инертного углеводородного растворителя. Указанным углеводородным растворителем может быть или ароматический  
 40 углеводород (такой как толуол), или алифатический углеводород (такой как пропан, гексан, гептан, изобутан, циклогексан и 2,2,4-триметилпентан). Предпочтительно процесс полимеризации по настоящему изобретению проводят при использовании жидкого 1-бутена в качестве полимеризационной среды.

Температура полимеризации предпочтительно находится в интервале от 0°C до  
 45 250°C, предпочтительно находится в интервале между 20°C и 150°C и, наиболее предпочтительно, между 40°C и 90°C.

Характеристическую вязкость (I.V.) определяли в тетрагидронафталине (ТГН) при 135°C.

50 Температуры плавления полимеров ( $T_m$ ) определяли дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на приборе Perkin-Elmer DSC-7 согласно стандартной методике. Взвешенный образец (5-7 мг), полученный при полимеризации, запаивали в алюминиевые гильзы и нагревали до 180°C при 10°C/мин. Образец

выдерживали при 180°C в течение 5 мин, чтобы сделать возможным полное расплавление всех кристаллов, затем охлаждали до 20°C при 10°C/мин. После выстаивания в течение 2 мин при 20°C образец второй раз нагревали до 180°C при 10°C/мин. При этом втором цикле нагрева пик температуры принимали за

температуру плавления ( $T_m$ ), а площадь пика - за энтальпию плавления ( $\Delta H_f$ ).

Параметры молекулярного веса и распределение молекулярного веса для всех образцов определяли, используя прибор Waters 150C ALC/GPC (Waters, Milford, Massachusetts, USA), снабженный четырьмя колонками со смешанным гелем PLgel 20 мкм Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church Stretton, United Kingdom). Размеры колонок составляли 300×7,8 мм. Используемым растворителем являлся ТСВ, и расход растворителя поддерживали на уровне 1,0 мл/мин. Концентрации раствора составляли 0,1 г/дл в 1,2,4-трихлорбензоле (ТСВ). Добавляли 0,1 г/л

2,6-ди-трет-бутил-1,4-метилфенола (ВНТ) для того, чтобы предотвратить разложение, и вводимый объем составлял 300 мкл. Все измерения проводили при 135°C.

Калибровка методом ГПХ (гельпроницающей хроматографии) является сложной, так как хорошо характеризуемые стандартные материалы-метки с узким распределением молекулярного веса недоступны для полимеров 1-бутена. Таким образом,

универсальная калибровочная кривая была получена с использованием 12 стандартных образцов полистирола с молекулярным весом в интервале от 580 до 13200000. Предполагалось, что величины К соотношения Mark-Houwink составляли  $K_{PS}=1,21 \times 10^{-4}$  дл/г и  $K_{PB}=1,78 \times 10^{-4}$  дл/г для полистирола и поли-1-бутена

соответственно. Было принято, что экспоненты по Mark-Houwink  $\alpha$  равны 0,706 для полистирола и 0,725 - для поли-1-бутена. Даже если при таком подходе полученные молекулярные параметры являются только оценкой гидродинамического объема каждой цепи, они дают возможность сделать относительное сравнение.

<sup>13</sup>C-ЯМР спектры были получены на спектрометре DPX-400, работавшем при 100,61 МГц в режиме преобразования Фурье при 120°C. Образцы растворяли в 1,1,2,2-тетрахлорэтано-*d*<sub>2</sub> при 120°C с концентрацией 8 мас.%/об. Каждый спектр получали с 90° импульсом с задержкой 15 сек между импульсами и CPD (waltz16), чтобы исключить сочетание <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C. Около 3000 одиночных импульсов запоминали на 32К-точечные графики, используя спектральное окно 6000 Гц. Изотактичность изготовленного с металлоценом ПБ измеряли методом <sup>13</sup>C-ЯМР и определяли как относительную интенсивность пика триады mmmm диагностического метилена этильной ветви. Этот пик при 27,33 м.д. использовали в качестве внутреннего стандарта. Распределения пентад были заданы согласно *Macromolecules*, 1992, 25, 6814-6817. Содержание триад атактического полимера 1-бутена компонента а) получали интегрированием дуги пиков от 26,92 м.д. до 26,43 м.д.

Метиленовая область боковых цепей спектра ПБ была аппроксимирована с использованием обычной процедуры обращения свертки, включенной в программу Bruker WIN-NMR. Пентады mmmm и пентады, связанные с одной ошибкой в звене (mmmr, mmrr и mrrm), были аппроксимированы с использованием формирования строк по Лорентцу, позволяющему программе менять интенсивность и ширину строк. В результате были получены относительные интенсивности этих сигналов. Эти результаты были использованы для статистического моделирования распределения пентад с использованием модели энантиоморфного сайта для того, чтобы получить полное распределение пентад, из которого выводится распределение триад.

Инфракрасную кристалличность определяли из ИК-спектров поглощения пленки полимера толщиной около 1 мм, используя поглощения  $A$  при  $1221\text{ см}^{-1}$  и  $1151\text{ см}^{-1}$  в уравнении:

$$\text{Кристалличность} = \frac{\left( \frac{A_{1221}}{A_{1151}} \right)_{\text{раств.}} - 0,76}{5,43 - 0,76}$$

Уравнение описано в Chem. of High Polymers (Japan) 19, 667 (1962) Nishioka and Yanagisawa.

Композиция полимеров 1-бутена, являющаяся целью настоящего изобретения, может быть легко фракционирована путем фракционирования композиции ксилолом согласно методике, описанной ниже (растворимые в ксилоле при  $0^\circ\text{C}$ ). При этом атактический компонент а) остается в растворе, в то время как изотактический компонент б) является нерастворимым при  $0^\circ\text{C}$ . Когда композицию подвергают экстракции диэтиловым эфиром, атактический компонент а), который, будучи взятым отдельно, оказывается в результате полностью растворимым в этом растворе, не может быть полностью отделен от компонента б). Не желая быть связанными теорией, авторы считают, что это может быть объяснено тем фактом, что компонент а) и компонент б) настолько хорошо смешаны, что диэтиловый эфир не способен обеспечить такое набухание пластинок компонента б), чтобы иметь возможность вступить в контакт и солубилизировать весь компонент а), присутствующий в композиции. Напротив, когда композицию подвергают фракционированию ксилолом согласно методике, описанной ниже, то, поскольку вся композиция солубилизируется с последующим осаждением компонента а), разделение является полным.

Этот факт подтверждает то, что компонент а) и компонент б) композиции полимеров 1-бутена по настоящему изобретению совершенно однородно диспергированы, что позволяет композиции сохранить наилучшие свойства обоих компонентов. Действительно, например, композиция сохраняет температуру плавления компонента б).

Следующие примеры даны с целью иллюстрации и не предназначены для того, чтобы ограничить настоящее изобретение.

#### ПРИМЕРЫ

Растворимые в ксилоле при  $0^\circ\text{C}$

Образец в 25 г реакторной композиции, приготовленный выше, суспендировали в 250 мл предварительно перегнанного о-ксилола. Смесь нагревали так, чтобы достичь температуры  $135^\circ\text{C}$  за примерно 30 мин при мягком перемешивании и под слабым током азота. После достижения температуры  $135^\circ\text{C}$  для завершения растворения образца смесь выдерживали при  $135^\circ\text{C}$  еще 30 мин.

После того как завершалась стадия растворения, раствор охлаждали на воздухе при перемешивании до тех пор, пока он не достигал температуры около  $100^\circ\text{C}$ . Затем содержащую раствор колбу помещали в сосуд Дьюара с водно-ледяной баней, так чтобы температура внутри колбы упала до  $0^\circ\text{C}$ . Раствор выдерживали при  $0^\circ\text{C}$  при перемешивании в течение 1 час, чтобы довести до конца кристаллизацию нерастворимых.

Полученную смесь фильтровали через стеклянную воронку с короткой ножкой и бумажным фильтром быстрой фильтрации. Если фильтрат не был совершенно прозрачным, фильтрацию повторяли. Во время стадии фильтрации для смеси поддерживали температуру  $0^\circ\text{C}$ . После того как фильтрация была закончена,

фильтрат доводили до 25°C и затем две 50-мл аликвоты помещали в две волюметрические колбы.

Одну из двух 50-мл аликвот фильтрата переносили в предварительно калиброванную алюминиевую кювету (алюминиевые кюветы перед использованием должны быть выдержаны в муфельной печи при 500°C в течение 30 мин). Затем алюминиевую кювету нагревали до 140°C, чтобы выпарить растворитель под легким потоком азота и в то же время собрать и сконденсировать пары выпариваемого растворителя. После того как выпаривание растворителя было завершено, кювету помещали в вакуумный (200-400 мбар) сушильный шкаф при 75-80°C и под слабым током азота, чтобы высушить содержимое до постоянного веса (общие растворимые). Процедуру повторяли для второй 50-мл аликвоты фильтрата.

Параллельно аликвоту в 50 мл ксилола подвергали такой же процедуре выпаривания, чтобы иметь холостой контроль.

Долю растворимых в о-ксилоле при 0°C (общие растворимые) выражали как массовое процентное содержание по следующей общей формуле:

$$XS\% = \frac{\left[ \left( \frac{M_{r_1} + M_{r_2}}{2} \right) - \left( M_b \times \left( \frac{V_r}{V_b} \right) \right) \right] \times V_i}{M_i \times V_r} \times 100 \quad (1)$$

где символы обозначают следующее:

XS% = массовый процент суммарной растворимой фракции;

$M_{r_1}$  = первая аликвота остатка после выпаривания;

$M_{r_2}$  = вторая аликвота остатка после выпаривания;

$M_b$  = холостой остаток после выпаривания;

$M_i$  = начальная масса образца;

$V_r$  = объем испаренного раствора;

$V_b$  = испаренный холостой объем;

$V_i$  = начальный объем растворителя.

Долю нерастворимых фракций в о-ксилоле при 0°C (общие нерастворимые) выражали как массовое процентное содержание по следующей общей формуле:

$$XI\% = 100 - XS\% \quad (2)$$

где символы обозначают следующее:

XI% = массовое процентное содержание нерастворимой фракции;

XS% = массовое процентное содержание растворимой фракции.

Приготовление компонентов а): общая методика

Мезо(дихлорид

диметилсиландиил-бис-6-[2,5-диметил-3-(2'-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркonia) (А-1) готовили согласно WO 01/44318.

Полимеризация

Катализаторную смесь готовили растворением 3 мг металлоцена (А-1) в 4-8 мл толуола с надлежащим количеством раствора MAO (соотношение Al(MAO)/Zr=500), получая раствор, который перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре перед впрыском в автоклав.

6 ммоль  $Al(i-Bu)_3$  (TIBA) (в виде 1М раствора в гексане) и 1350 г 1-бутена загружали при комнатной температуре в 4-л автоклав из нержавеющей стали с рубашкой, оборудованный мешалкой с магнитным приводом и 35-мл ампулой из нержавеющей стали, соединенный с термостатом для регулирования температуры и предварительно



очищенный промывкой раствором  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  в гексанах и высушенный при  $50^\circ\text{C}$  потоком азота. Затем автоклав термостатировали при температуре полимеризации, приведенной в таблице 1, и катализаторную систему, приготовленную, как описано выше, впрыскивали в автоклав под действием давления азота из ампулы из нержавеющей стали. Полимеризацию проводили при постоянной температуре в течение 1 час. Затем перемешивание прерывали, давление в автоклаве поднимали азотом до 20 бар (изб.). Открывали донный разгрузочный клапан и смесь 1-бутен/поли-1-бутен выгружали снизу в подогретую стальную емкость, содержащую воду при  $70^\circ\text{C}$ . Подогрев емкости отключали и подавали поток азота при 0,5 бар (изб.). После охлаждения при комнатной температуре стальную емкость открывали и отбирали влажный полимер. Влажный полимер сушили в сушильном шкафу при пониженном давлении при  $70^\circ\text{C}$ . Полученные полимеры экстрагировали диэтиловым эфиром согласно описанной выше методике. Полученные в результате образцы полимеров были полностью растворимы в диэтиловом эфире (100%).

Условия полимеризации и данные, характеризующие полученные полимеры, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Комп.	$T_{\text{полим}}^\circ\text{C}$	Активность $\text{кг}_{\text{PB}}/\text{г}_{\text{Met}}\times\text{ч}$	I.V. (дл/г, ТГН)	$M_w/M_n$	гг%	Энтальпия ( $\Delta H_f$ )	Кристалличность(ИК)
a1	60	86	1,8	2,5	29,1	н.о	0,026
a2	70	124	1,3	2,6	28,5	н.о	0,023

н.о. – необнаруживаемая величина.

Приготовление компонента b)

Компонент b1) готовили согласно методике, описанной в WO 02/100908, следующим образом:

Рац - (дихлорид

диметилсиландиил-бис-6-[2,5-диметил-3-(2'-метилфенил)циклопентадиенил-[1,2-б]тиофен]циркония) (А-2) готовили согласно WO 01/44318.

Катализаторную смесь готовили растворением 3 мг металлоцена (А-2) в 4-8 мл толуола с надлежащим количеством раствора МАО (соотношение  $\text{Al}(\text{МАО})/\text{Zr}=200$ ), получая раствор, который перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре перед впрыском в автоклав.

6 ммоль  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  (ТІВА) (в виде 1М раствора в гексане) и 1350 г 1-бутена загружали при комнатной температуре в 4-л автоклав из нержавеющей стали с рубашкой, оборудованный мешалкой с магнитным приводом и 35-мл ампулой из нержавеющей стали, соединенный с термостатом для регулирования температуры и предварительно очищенный промывкой раствором  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  в гексанах и высушенный при  $50^\circ\text{C}$  потоком азота. Затем автоклав термостатировали при температуре полимеризации, приведенной в таблице 1, и катализаторную систему, приготовленную, как описано выше, впрыскивали в автоклав посредством давления азота из ампулы из нержавеющей стали. Полимеризацию проводили при постоянной температуре в течение 1 час. Затем перемешивание прерывали, давление в автоклаве поднимали азотом до 20 бар (изб.). Открывали донный разгрузочный клапан и смесь 1-бутен/поли-1-бутен выгружали снизу в подогретую стальную емкость, содержащую воду при  $70^\circ\text{C}$ . Подогрев емкости отключали и подавали поток азота при 0,5 бар (изб.). После охлаждения при комнатной температуре стальную емкость открывали и отбирали влажный полимер. Влажный полимер сушили в сушильном шкафу при пониженном давлении при  $70^\circ\text{C}$ . Полученные в результате образцы полимера были полностью нерастворимы в диэтиловом эфире (растворимость в диэтиловом

эфире 0%) согласно испытанию, проведенному, как описано выше.

Условия полимеризации и данные, характеризующие полученные полимеры, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Комп.	T <sub>полим</sub> °C	Активность (кг <sub>РВ</sub> /г <sub>Мет</sub> ×ч)	I.V. (дл/г, ТГН)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	mmmm %	T <sub>m</sub> °C
b1	70	132	1,3	2,2	>99	108

Компонент b2) готовили согласно примеру 1 WO 03/099883. Характеристики полученного гомополимера 1-бутена приведены в таблице 3.

Таблица 3

Комп.	IV (дл/г, ТГН)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	mmmm%	T <sub>m</sub> °C
b2	2,3	5,1	>97%	116

#### Приготовление композиций - общая методика

Различные комбинации компонентов а) и б), описанные выше, совместно экструдировали, используя экструдер Brandbury. В каждую композицию добавляли 0,1 мас.% Inorganox™ 1010 в качестве стабилизатора. Эти композиции испытывали согласно ASTM D 5023, ISO 527, ISO 868 и ISO 178.

Для последнего формованные пластинки состаривали в автоклаве при 2000 бар в течение 10 мин в масляной бане при комнатной температуре. Характеристики композиций приведены в таблице 4.

Таблица 4

	Комп.1	Комп.2	Комп.3	Комп.4	Комп.5
Компонент а (тип), мас.%	50 (a1)	50 (a2)	50 (a1)	60 (a1)	70 (a1)
Компонент б (тип), мас.%	50 (b2)	50 (b2)	50 (b1)	40 (b1)	30 (b1)
Модуль упругости при растяжении (МПа)	нд	нд	78	30	6
Модуль упругости при изгибе (МПа)	нд	нд	38	16	8
Удлинение при разрыве (%)	446	399	514	615	796
Прочность на разрыв (МПа)	9,6	12	11,7	9,9	6
Твердость по Шору А (D)	нд	нд	70	64	60
Температура плавления (°C)	116	116	108	108	108
нд - недоступно.					

#### Реакторные композиции

##### Катализаторная система

Катализаторную систему готовили согласно методике, описанной в "Пример 1: Приготовление катализаторной системы C-1" EP 04101020.8, используя 4,5 мг смеси А-1 и А-2 1:1; Al<sub>общ</sub>/Zr 200 и соотношение метилалюмоксан (MAO)/триизобутилалюминий (TIBA) 2:1.

##### Полимеризация 1-бутена, общая методика

Использовали 4-л автоклав из нержавеющей стали с рубашкой, оборудованный мешалкой с магнитным приводом и системой Flow Record & Control. Все потоки, давление и температуры в автоклаве контролировали через DCS PC. Перед каждым опытом автоклав очищали горячим азотом (1,5 бар изб. N<sub>2</sub>, 70°C, 1 час). Затем при комнатной температуре загружали 1350 г 1-бутена и 6 ммоль Al(i-Bu)<sub>3</sub> (в виде 1M раствора в гексане). Затем автоклав термостатировали при температуре полимеризации, приготовленный выше раствор катализатор/сокатализатор впрыскивали в автоклав из ампулы из нержавеющей стали под действием давления

азота. Реакции полимеризации проводили при 70°C в течение 1 час. Затем перемешивание прерывали и давление в автоклаве поднимали азотом до 20 бар (изб.). Смесь 1-бутен/поли-1-бутен выгружали снизу в подогретую стальную емкость, содержащую воду при 70°C. Подогрев емкости отключали и подавали поток азота при 0,5 бар (изб.). После охлаждения при комнатной температуре стальную емкость открывали и отбирали влажный полимер. Влажный полимер сушили в сушильном шкафу при пониженном давлении при 70°C. Условия полимеризации и данные, характеризующие полученные полимеры, приведены в таблице 5.

Таблица 5						
Комп.	Активность (кг/г <sub>Met</sub> ×ч)	I.V. дл/г (ТГН)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> (II) °C	ΔH <sub>f</sub> (II) Дж/г	ΔH <sub>c</sub> (II) Дж/г
6*	98,7	1,4	2,0	106,5	19,12	-18,3

\* катализаторный раствор состаривали 24 час.

Реакторную композицию, полученную, как описано выше, подвергали экстракции ксилолом при 0°C согласно методике, описанной выше. Характеристики двух фракций приведены в таблице 6.

Таблица 6							
Комп.	Состав	ЯМР %	I.V. дл/г (ТГН)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Энтальпия (ΔH <sub>f</sub> )	Кристалличность (ИК)	T <sub>m</sub> °C
6	Компонент а - 43%	гг 29%	1,4	2,0	н.о.	0,030	н.о.
	Компонент б - 57%	mmmm 98%	1,4	2,0	н.д.	н.д.	106,5

н.о. - неопределяемая величина.

н.д. - недоступно.

Образец реакторной композиции, полученный выше, подвергали экстракции в аппарате Сокслета с диэтиловым эфиром в течение 12 час. Экстракт упаривали для того, чтобы выделить растворимую фракцию. Эта растворимая в эфире фракция в количестве до 28 мас.% была полностью аморфной в отличие от атактической, имевшей кристалличность (ИК) 0,024%.

### Формула изобретения

#### 1. Композиция полимеров 1-бутена, включающая

- от 5 мас.% до 95 мас.% атактического полимера на основе 1-бутена, выбранного из атактического гомополимера 1-бутена или атактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% одного или нескольких альфа-олефинов, выбранных из этилена, пропилена и альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, имеющего следующие характеристики:
  - распределение молекулярного веса  $M_w/M_n$ , равное 4 или ниже чем 4;
  - содержание гг триад, измеренное методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, между 5 и 50%;
  - отсутствие энтальпии плавления, определяемой с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
  - характеристическую вязкость (I.V.), измеренную в тетрагидронафталине (ТГН) при 135°C между 0,85 дл/г и 5,0 дл/г; и
  - кристалличность по инфракрасной спектроскопии ниже 0,5%;
- от 5 мас.% до 95 мас.% изотактического полимера на основе 1-бутена, выбранного из изотактического гомополимера 1-бутена, изотактического

сополимера 1-бутена, содержащего до 5 мол.% производных от этилена элементарных звеньев, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% производных от пропилена элементарных звеньев, или изотактического сополимера 1-бутена и одного или нескольких альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, содержащего до 20 мол.% элементарных звеньев, производных от указанных альфа-олефинов; имеющего следующие характеристики:

i) больше 80% изотактических пентад (mmmm), измеренных методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР;  
 ii) температура плавления выше  $80^\circ\text{C}$ ; и  
 iii) характеристическую вязкость (I.V.), измеренную в тетрагидронафталине (ТГН) при  $135^\circ\text{C}$  между 0,1 дл/г и 5 дл/г.

2. Композиция по п.1, в которой компонент а) наделен следующими свойствами:

i) распределение молекулярного веса  $M_w/M_n$  ниже, чем 3;  
 ii) содержание гг триад между 20 и 30%;  
 iv) характеристическая вязкость (I.V.), измеренная в тетрагидронафталине (ТГН) при  $135^\circ\text{C}$ , между 1,0 дл/г и 5,0 дл/г; и  
 v) кристалличность по инфракрасной спектроскопии ниже 0,3%.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой компонент б) наделен следующими свойствами:

i) больше 85% изотактических пентад (mmmm), измеренных методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР;  
 ii) температура плавления выше  $90^\circ\text{C}$ ; и  
 iii) характеристическая вязкость (I.V.), измеренная в тетрагидронафталине (ТГН) при  $135^\circ\text{C}$ , между 0,5 дл/г и 4 дл/г.

4. Композиция по п.3, в которой компонент б) имеет распределение молекулярного веса ( $M_w/M_n$ ), равное 5 или меньше 5.

5. Композиция по п.3, в которой компонент б) имеет распределение молекулярного веса ( $M_w/M_n$ ) выше чем 3.

6. Композиция по п.1, в которой компонентом а) является атактический гомополимер 1-бутена.

7. Композиция по п.1, в которой компонентом б) является изотактический гомополимер 1-бутена.

8. Композиция по п.1, в которой содержание компонента а) находится в интервале от 20 до 80 мас.%, а содержание компонента б) в интервале от 80 до 20 мас.%.

9. Способ получения композиции полимеров 1-бутена, описанной в одном из пп.1-8, включающий стадии получения

а) от 5 мас.% до 95 мас.% полимера на основе 1-бутена, выбранного из атактического гомополимера 1-бутена или атактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.% одного или нескольких альфа-олефинов, выбранных из этилена, пропилена и альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, имеющего характеристики, описанные в п.1, путем приведения в контакт одного или нескольких мономеров в условиях полимеризации в присутствии катализаторной системы, содержащей, по меньшей мере, одно органическое соединение переходного металла; и

б) от 5 мас.% до 95 мас.% изотактического полимера на основе 1-бутена, выбранного из изотактического гомополимера 1-бутена, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 5 мол.% производных от этилена элементарных звеньев, изотактического сополимера 1-бутена, содержащего до 50 мол.%

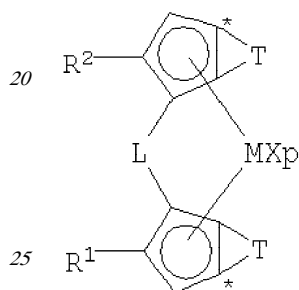
производных от пропилена элементарных звеньев, или изотактического сополимера 1-бутена и одного или нескольких альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, содержащего до 20 мол.% производных от

указанных альфа-олефинов элементарных звеньев, имеющего характеристики, описанные в п.1, путем приведения в контакт одного или нескольких мономеров в условиях полимеризации в присутствии катализаторной системы, содержащей по меньшей мере одно органическое соединение переходного металла;

характеризующийся тем, что компоненты а) и б) получают одновременно в одном и том же реакторе.

10. Способ по п.9, включающий стадии полимеризации 1-бутена и, необязательно, этилена, пропилена или одного или нескольких из альфа-олефинов формулы  $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , в которой Z представляет  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкильную группу, в присутствии катализаторной системы, получаемой путем приведения в контакт

а) по меньшей мере одного металлоценового соединения формулы (Ia) в его мезоформе или мезоподобной форме



(Ia)

в которой

М представляет атом переходного металла, выбранный из металлов, принадлежащих группам элементов 3, 4, 5, 6 или группам лантаноидов или актиноидов Периодической таблицы;

р представляет целое число от 0 до 3, будучи равное формальному состоянию окисления металла М минус 2;

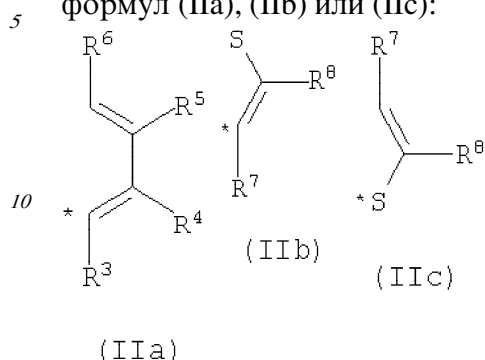
Х, один и тот же или различный, представляет атом водорода, атом галогена или группу R, OR,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , OCOR, SR,  $\text{NR}_2$  или  $\text{PR}_2$ , где R представляет линейные или разветвленные, циклические или ациклические радикалы  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкенил,  $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -алкинил,  $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арил,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларил или  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкил; необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы; или два Х могут, необязательно, образовать замещенный или незамещенный бутадииенильный радикал или группу  $\text{OR}'\text{O}$ , в которой  $\text{R}'$  представляет двухвалентный радикал, выбранный из радикалов  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -алкилидена,  $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -арилидена,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -алкиларилидена и  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -арилалкилидена;

L представляет двухвалентный углеводородный радикал  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы, или двухвалентный силилиденный радикал, содержащий до 5 атомов кремния;

$\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют

углеводородные радикалы  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы;

T, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют остаток формул (IIa), (IIb) или (IIc):



где атом, отмеченный символом \*, соединен с атомом, отмеченным таким же символом, в соединении формулы (Ia);

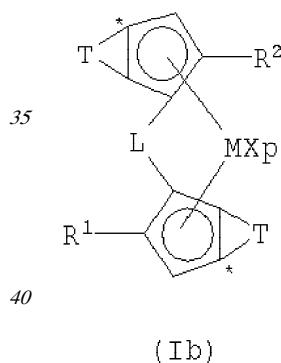
$R^3$  представляет углеводородный радикал  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы;

$R^4$  и  $R^6$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или углеводородные радикалы  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы;

$R^5$  представляет углеводородный радикал  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащий гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы;

$R^7$  и  $R^8$ , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют атомы водорода или углеводородные радикалы  $C_1-C_{40}$ , необязательно содержащие гетероатомы, принадлежащие группам элементов 13-17 Периодической таблицы;

б) по меньшей мере, металлоценового соединения формулы (Ib) в рацемической или рацемоподобной форме:



где  $R^1$ ,  $R^2$ , T, L, M, X и p определены, как описано выше, и где атомы, отмеченные символом \*, связаны с атомами, отмеченными таким же символом в остатках формул (IIa), (IIb) или (IIc).

с) алюмоксана или соединения, способного образовать алкилметаллоценовый катион.

11. Способ по п.10, в котором катализаторная система дополнительно содержит органическое соединение алюминия.

12. Композиция по любому из пп.1-8, получаемая способом по п.10, в которой распределение молекулярного веса ( $M_w/M_n$ ) композиции ниже 3,5.